

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 167

N° DE SÉRIE : 98

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. «Structure et Propriété de la Matière»

pour obtenir

Le Grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Paul L'HARIDON

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Les Systèmes Ternaires $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CO}$

et $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 25° C

Propriétés et Etude Structurale de quelques solvates obtenus

Soutenue le 13 Janvier 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. H. CURIEN

M. G. TRIDOT

M. J. LANG

M. D. GRANDJEAN

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0018

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 167

N° DE SÉRIE : 98

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. «Structure et Propriété de la Matière»

pour obtenir

Le Grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Paul L'HARIDON

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Les Systèmes Ternaires $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CO}$

et $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 25° C

Propriétés et Etude Structurale de quelques solvates obtenus

Soutenue le 13 Janvier 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. H. CURIEN

M. G. TRIDOT

M. J. LANG

M. D. GRANDJEAN

}
Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M.	ENE J.	M.	GRANDJEAN D.
M.	LE MOAL H.	M.	LUCAS J.
M.	LEVAS E.	M.	DUVAL J.
M.	PELTIER D.	M.	MARTIN G.
M.	PRIGENT J.		
M.	JOUAN P.		
M.	FOUCAUD A.		
M.	LANG J.		
M.	CARRIE R.		
M.	GUERILLOT C.		
M.	KERFANTO M.		
M.	DABARD R.		

Zoologie

M.	RICHARD G.	M.	LEFEUVRE J.C.
M.	MAILLET P.		
M.	BOISTEL J.		
M.	RAZET P.		
M.	FOLLIOT R.		
M.	ALLEGRET P.		
M.	MANIEY J.		
M.	JOLY J.		
M.	POSTEL (Professeur associé)		

Botanique

M.	VILLERET S.	Mme	LEMOINE C.
M.	CLAUSTRES G.	M.	TOUFFET
Melle	GOAS M.		
Melle	GOAS G.		

Géologie

M.	COGNE J.	M.	BOILLOT G.
Melle	DURAND S.	M.	HAMEURT J.
M.	PHILIPPOT A.		

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur LANG

A MA FAMILLE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale C de la Faculté des Sciences de Rennes sous la direction de Monsieur le Professeur LANG.

Je voudrais exprimer à mon Maître toute ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Messieurs les Professeurs J. PRIGENT, H. CURIEN, G. TRIDOT et D. GRANDJEAN ont bien voulu me faire l'honneur de constituer le Jury de cette thèse. Je me permets de leur exprimer ici mes très respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur CURIEN, Directeur Général du C.N.R.S. m'a donné toutes facilités pour exploiter les résultats des mesures cristallographiques dans son laboratoire. Qu'il veuille bien agréer l'expression de ma sincères reconnaissance.

Je remercie Mesdemoiselles LE BIHAN et PERUCAUD pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée dans les recherches structurales.

Que tous les chercheurs et techniciens du laboratoire trouvent ici l'expression de ma sympathie pour l'excellent esprit dont ils ont toujours fait preuve.

Enfin je remercie Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée au cours de ce travail, ainsi que Monsieur le Professeur G. TRIDOT qui m'a fait l'honneur de me parrainer auprès de cet organisme.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION -	1
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I - PRODUITS DE DEPART - TECHNIQUES EXPERIMENTALES - ANALYSES	3
CHAPITRE II - ETUDE DU SYSTEME $MnCl_2 \cdot H_2O \cdot (CH_3)_2CO$	10
CHAPITRE III - ETUDE DU SYSTEME $MnCl_2 \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$	23
CHAPITRE IV - LES SOLVATES DU CHLORURE DE MANGANESE ET DE L'ETHANOL	28
CHAPITRE V - LES SOLVATES DU CHLORURE DE MANGANESE ET DU METHANOL	42
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE VI - ETUDE STRUCTURALE DE 2 $MnCl_2 \cdot 3 C_2H_5OH$	49
CHAPITRE VII - ETUDE STRUCTURALE DE 5 $MnCl_2 \cdot 14 C_2H_5OH$	63
CHAPITRE VIII- ETUDE COMPARATIVE DES STRUCTURES DES COMPLEXES HALOGENES DU MANGANESE II	78
CONCLUSION -	89
BIBLIOGRAPHIE -,.....	91
ANNEXES	

INTRODUCTION

Les halogénures de type MX_2 , M désignant un métal de la première série de transition, réagissent sur un grand nombre de solvants organiques pour donner des solvates que l'on peut formuler $MX_2 \cdot L_n$ où n désigne le nombre de coordinats liés à l'atome métallique. Ces composés sont connus depuis fort longtemps puisqu'en 1879 Leeds (1) signale l'existence d'une série de solvates formés avec l'aniline et les halogénures de manganèse, cobalt et nickel.

D'une manière générale, les solvates les plus étudiés jusqu'à ce jour ont été obtenus avec des bases organiques comme l'aniline, la pyridine et leurs dérivés.

Pour les composés où la liaison métal-coordinat est assurée par des atomes d'oxygène, quelques hydrates et un petit nombre de solvates qui font intervenir des molécules d'alcool ont fait l'objet de déterminations structurales. Bkouche-Waksman (2), (3) a étudié $CoCl_2 \cdot 4 CH_3OH$ et prouvé son isotypie avec $NiCl_2 \cdot 4 CH_3OH$. Dans ces deux composés les atomes de chlore et d'oxygène forment des environnements octaédriques autour des atomes métalliques. La cohésion des cristaux est assurée par des liaisons hydrogène entre

les octaèdres.

Dans le cas du chlorure de manganèse, plusieurs solvates étaient déjà connus. Benrath (4) avait étudié le système binaire $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ et mis en évidence quatre hydrates à 6, 4, 2 et 1 molécule d'eau. L'hexahydrate est stable entre -25 et -2°C ; son étude structurale n'a pas encore été faite. Le tétrahydrate est la phase stable à température ambiante. Il donne un équilibre de transition avec passage au bihydrate à $58,098^\circ\text{C}$ (Richards et Wrede) (5). Les structures de ces derniers sont connues (6), (7). $\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ est formé d'octaèdres discrets comme $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$, alors que $\text{MnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de chaînes d'octaèdres mettant en commun une arête. La cohésion des cristaux est encore assurée par des liaisons hydrogène entre motifs ou entre chaînes.

Parmi les solvates formés avec l'éthanol et le méthanol, des composés à 1, 2, 3 et 4 molécules de solvant étaient connus pour celui-ci (8), (9), (10) alors que pour celui-là les auteurs ne mentionnaient que des sels complexes à 2 et 3 molécules de solvant. Il s'agissait de travaux concernant surtout la préparation et l'étude de propriétés optiques et thermodynamiques de ces substances, sans que l'identification radiocristallographique en ait été faite.

Aucun solvate faisant intervenir l'acétone n'avait été signalé dans la littérature.

Nous nous sommes donc proposé d'examiner l'évolution de ces composés lorsqu'on passe de l'eau à des solvants comme l'acétone et l'éthanol.

Nous avons déterminé, dans la seconde partie, la structure cristalline de deux solvates dont on a pu obtenir des monocristaux: $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 20°C et $2 \text{MnCl}_2, 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 30°C . Ces deux composés présentent un enchaînement complexe des octaèdres coordonnant les atomes de manganèse. Enfin nous décrivons l'environnement de cet atome dans les solvates dont la structure a été déterminée: l'environnement 4 est rare, 5 exceptionnel et 6 commun.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

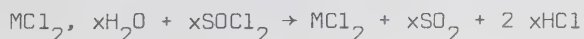
PRODUITS DE DEPART - TECHNIQUES EXPERIMENTALES - ANALYSES

I.- PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

a) Chlorure de manganèse

Le sel commercial utilisé est $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ qualité "pro analysi" de la firme Merck. La déshydratation par simple chauffage, même en atmosphère d'azote, ne permet pas d'obtenir MnCl_2 anhydre ; le chlorure préparé par cette méthode est toujours souillé de petites quantités d'oxyde dues à l'hydrolyse interne de l'hydrate.

Il existe plusieurs méthodes qui fournissent un produit pur. L'une d'elles, décrite par Pray (11), utilise l'action de SOCl_2 sur l'hydrate selon :



Cette méthode générale consiste à chauffer à reflux le chlorure hydraté dans du chlorure de thionyle. L'excès de liquide

est éliminé par distillation.

Une méthode plus commode consiste à traiter $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sous vide, d'abord à température ordinaire, puis en chauffant le sel partiellement déshydraté aux environs de 110°C sous un vide de 10^{-4} Torr . Le tableau I rassemble quelques résultats relatifs à diverses préparations.

TABLEAU I

Vide Torr	Température ($^\circ\text{C}$)	Temps (h)	% H_2O (en poids)
10^{-4}	90	11	0,96
"	90	24	0,78
"	100	24	0,40
"	100	12	0,32
"	110	34	0,1

b) Acétone

L'acétone Merck utilisé titre moins de 0,2 % d'eau, Il a été utilisé directement ou après rectification sur sodium.

c) Ethanol

L'alcool absolu commercial a été rectifié sur sodium et formiate d'éthyle. Son analyse au réactif de Karl-Fischer montre qu'il titre moins de 0,03 % d'eau.

d) Méthanol

Le méthanol commercial est chauffé à reflux sur du magnésium en poudre puis distillé.

II.- TECHNIQUES OPERATOIRES

DETERMINATIONS DE SOLUBILITE

a) Méthode des équilibres

Elle consiste à agiter un mélange de sel et de solvant mixte tel qu'à l'équilibre la phase solide soit en excès. On vérifie par des mesures de densité de la solution que l'équilibre est bien atteint. La composition des phases en présence est alors déterminée par analyse directe de celles-ci. Après chaque détermination, on peut modifier la composition du mélange par addition de l'un des constituants en vue d'obtenir un nouvel équilibre et répéter cette opération un certain nombre de fois.

b) Méthode des ensembles

Elle nous a permis de préciser la composition des solutions saturées en présence de deux phases solides. On réalise un système de composition connue ; à l'équilibre, les points figuratifs de la solution, du mélange de départ et du corps de fond doivent être alignés.

Dans les deux cas, les mélanges sel-solvant mixte sont introduits dans un tube laboratoire fermé par un bouchon rodé muni d'un agitateur avec garde de mercure. L'ensemble est placé dans un thermostat, équipé d'un dispositif d'agitation, dont la température est fixée à $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

c) Prises d'essai

Les solutions ont été prélevées à l'aide de pipettes densimétriques de type "Cornec Cottet" (12). Ces opérations de prélèvement ont été particulièrement gênées, dans le cas des mélanges à faible concentration en eau, par la viscosité des solutions et la mauvaise décantation des phases cristallines. L'adaptation d'un filtre à l'extrémité des pipettes de prélèvement ne donne pas de résultats satisfaisants. Nous avons remédié à ces inconvénients en réalisant des ensembles dont la composition était proche de celle des solutions saturées, réduisant ainsi la proportion des cristaux en équilibre avec celles-ci.

L'identification des phases solides a été faite par la méthode des restes, recoupée par des analyses radiocristallographiques. Les prélèvements en vue de ces analyses ont été effectués de deux manières différentes. Dans le cas des solutions fluides, l'aspiration de celles-ci au travers d'une plaque en verre fritté préalablement portée à 25°C fournit des échantillons contenant peu de solution qui sont pesés et directement soumis à l'analyse après dissolution.

Dans le cas des solutions visqueuses, cette méthode est inapplicable. Les cristaux ont été recueillis par décantation dans une capsule en verre préalablement portée à 25°C et introduite dans le tube laboratoire aussitôt après l'arrêt de l'agitation, l'équilibre étant atteint. Après décantation, l'échantillon était récupéré rapidement et mis en pèse-filtre taré, en vue des dosages.

La préparation des échantillons pour analyse radiocristallographique a été faite en boîte à gants. Ces manipulations sont délicates à cause de la nature déliquescente des boues cristallines que nous ne pouvions sécher sur papier-filtre en raison de la grande viscosité de la solution imprégnante. Ces boues introduites directement dans des tubes capillaires fournissent les échantillons pour l'analyse radiocristallographique. Malgré ses inconvénients cette méthode nous a donné de bons résultats.

PREPARATION DES MONOCRISTAUX

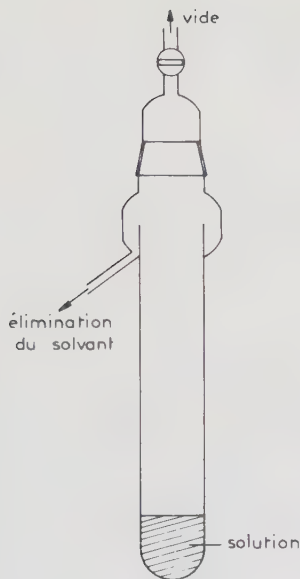


Figure 1

Les monocristaux ont été préparés par concentration de solutions saturées de MnCl_2 dans l'éthanol à des températures appropriées, sous un vide ménagé. L'appareillage utilisé (fig. 1) est composé d'un tube laboratoire fermé par un bouchon rodé muni d'un robinet qui permet de faire le vide. Le solvant s'élimine par un ajutage latéral et vient se condenser dans un ballon maintenu à une température inférieure à celle du thermostat dans lequel plonge le tube laboratoire.

III.- ANALYSES

a) Manganèse

Il est dosé par complexométrie au moyen d'une solution d'EDTA 0,1 N à pH = 10, en présence de noir d'ériochrome T.

b) Chlore

Nous avons dosé le chlore par potentiométrie avec une solution 0,1 N de nitrate d'argent.

Les résultats obtenus pour les déterminations du chlore et du manganèse se sont toujours parfaitement recoupsés.

c) Eau

L'eau a été dosée par la méthode de Karl-Fischer. Cette méthode utilise l'action de l'anhydride sulfureux sur l'iode en présence d'eau :



En milieu anhydre l'anhydride sulfureux ne réagit pas sur l'iode et la solution utilisée pour le dosage est composée d'un mélange de $\text{SO}_2 + \text{I}_2$ dissous dans un solvant organique : la pyridine. Le dosage est suivi par potentiométrie. Il est nécessaire de diluer la prise d'essai pour avoir un volume de liquide convenable. Cette dilution se fait au moyen d'un deuxième solvant également anhydre, généralement le méthanol. Lorsque les prises d'essai renferment de l'acétone, ce dernier réagit sur le méthanol pour donner des cétales. Ce solvant est alors remplacé par la pyridine comme le préconise Wohllleben (13).

d) Ethanol et acétone

L'éthanol est dosé par la méthode d'oxydation nitrochromique de Cordebard (14). Elle nécessite la dilution de l'échantillon puis l'extraction de l'alcool par distillation car le chlorure de manganèse perturbe l'oxydation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Cet éthanol est oxydé en acide acétique par une quantité connue de réactif nitrochromique. L'excès de réactif est réduit par une solution d'iodure de potassium et l'iode ainsi libéré est dosé par le thio-sulfate.

Les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas très reproductibles, aussi avons-nous le plus souvent dosé l'eau et déterminé la teneur en éthanol par différence.

La méthode de Sabetay (15) utilisée pour les dosages d'acétone n'a pas donné de meilleurs résultats et la teneur en acétone a été déduite par différence après dosage des autres constituants.

TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Tous les diagrammes Debye-Scherrer ont été réalisés selon les techniques habituelles sur chambre photographique avec la radiation $K\alpha$ du fer (filtre Mn). Les enregistrements goniométriques n'ont pu être réalisés en raison de la faible stabilité des composés.

Les mailles cristallines ont été déterminées par l'étude des clichés obtenus sur chambres de Weissenberg et de précession de Buerger (radiation $FeK\alpha$).

Les intensités des pics de diffraction ont été enregistrées grâce à un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 équipé d'un calculateur PDP8 I. Dans le cas de 2 $MnCl_2$, 3 C_2H_5OH on a utilisé la radiation $K\alpha$ du molybdène (filtre de zirconium) alors que pour 5 $MnCl_2$, 14 C_2H_5OH l'appareil était équipé d'un monochromateur de graphite.

CHAPITRE II

A - ETUDE DU SYSTEME $\text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

I.- ISOTHERME A 25 °C

Ce diagramme ternaire a été établi en utilisant principalement la méthode des équilibres et la méthode des ensembles. La courbe de solubilité du sel dans le solvant mixte eau-acétone est tracée point par point après l'analyse chimique des différentes solutions. Etant donné la teneur très faible en sel des solutions correspondantes, les points de double saturation ont été mis en évidence de la manière suivante : partant d'un mélange de sel anhydre et d'acétone anhydre, on ajoute de l'eau par très petites quantités ; la teneur en eau de la solution varie après chaque addition, sauf aux points de double saturation où elle reste constante après plusieurs modifications successives du système. La composition des mélanges doit être proche de celle des solutions saturées, sinon les cristaux en suspension dans la phase liquide gênent le prélèvement de celle-ci.

La nature des corps de fond est déterminée par analyses

chimique et radiocristallographique des échantillons récupérés après décantation. Ces échantillons sont obtenus par filtration sous vide des corps de fond. Cette manipulation est effectuée en boîte à gants.

Ce système se caractérise par une décroissance constante de la solubilité lorsque le solvant mixte s'enrichit en acétone et par l'apparition d'un domaine de démixtion qui occupe une très large partie du diagramme.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II et la figure 2.

On ne détecte à 25°C dans ce système ternaire que trois phases solides : les chlorures de manganèse tétrahydraté ($\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$), bihydraté ($\text{MnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$) et un solvate nouveau ($\text{MnCl}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$), auxquels correspondent des courbes de solubilité très différentes par leur importance et leur allure. La portion de courbe ABCD représente la solubilité du tétrahydrate et la portion DE, celle du dihydrate. $\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ manifeste dans ce système une stabilité remarquable puisqu'il coexiste encore avec des solutions saturées renfermant moins de 2 g pour 100 d'eau. Les deux autres phases solides interviennent dans des équilibres où les solutions saturées sont toujours très pauvres en eau et les branches de courbe correspondantes, très courtes. Le solvate $\text{MnCl}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ n'existe qu'en présence de solutions pratiquement anhydres.

La solubilité du sel est à peu près nulle dans l'acétone pur et dans ce cas nos déterminations sont à la limite de précision de la méthode de dosage.

Les interactions plus faibles entre les molécules d'acétone et les ions Mn^{++} et Cl^- pourraient en partie expliquer la faible solubilité du sel dans ce liquide et la décroissance de cette solubilité au fur et à mesure que croît la concentration en acétone du solvant mixte. Cette dernière a peu d'influence sur la composition des phases solides en équilibre avec les solutions saturées car la déshydratation partielle de ces phases, par effet de solvant, n'intervient que pour des concentrations du solvant mixte très élevées en acétone. Enfin, si l'on considère la portion de

TABLEAU II

PHASE LIQUIDE						PHASE SOLIDE
MnCl ₂ g pour 100 g solut.	H ₂ O g pour 100 g		(CH ₃) ₂ CO g pour 100 g		d	
	Solut.	Solvant	Solut.	Solvant		
43,2	56,8	100	0	0	1,496	MnCl ₂ , 4 H ₂ O
41,6	55,1	94	3,30	6	1,468	"
41,8	54,6	94	3,60	6	1,461	"
38,5	52,1	84	9,40	16		"
Domaine de démixtion						
0,43	4,8	4,6	94,77	95,4	0,803	"
0,46	3,24	3,2	96,30	96,8	0,802	"
0,14	2,01	2	97,85	98	0,796	"
0,13	1,98	1,8	97,89	98,2	0,793	"
0,19	1,80	1,8	98,01	98,2	0,795	"
0,20	1,75	1,7	98,05	98,3	0,794	MnCl ₂ , 2 H ₂ O
0,17	1,73	1,7	98,10	98,3		"
0,22	1,72	1,7	98,06	98,3	0,796	"
0,19	1,70	1,7	98,11	98,3		"
0,15	1,62	1,6	98,23	98,4	0,795	"
0,13	0,82	0,8	99,05	99,2	0,791	"
0,13	0,48	0,5	99,39	99,5	0,790	"
0,10	0,39	0,4	99,51	99,6	0,782	"
0,20	0,33	0,3	99,47	99,7	0,791	MnCl ₂ , 2 H ₂ O +
0,21	0,33	0,3	99,46	99,7	0,791	MnCl ₂ , (CH ₃) ₂ CO
0,02	0,31	0,3	99,67	99,7	0,790	MnCl ₂ , (CH ₃) ₂ CO
traces	0,13	0,1	99,87	99,9	0,790	"

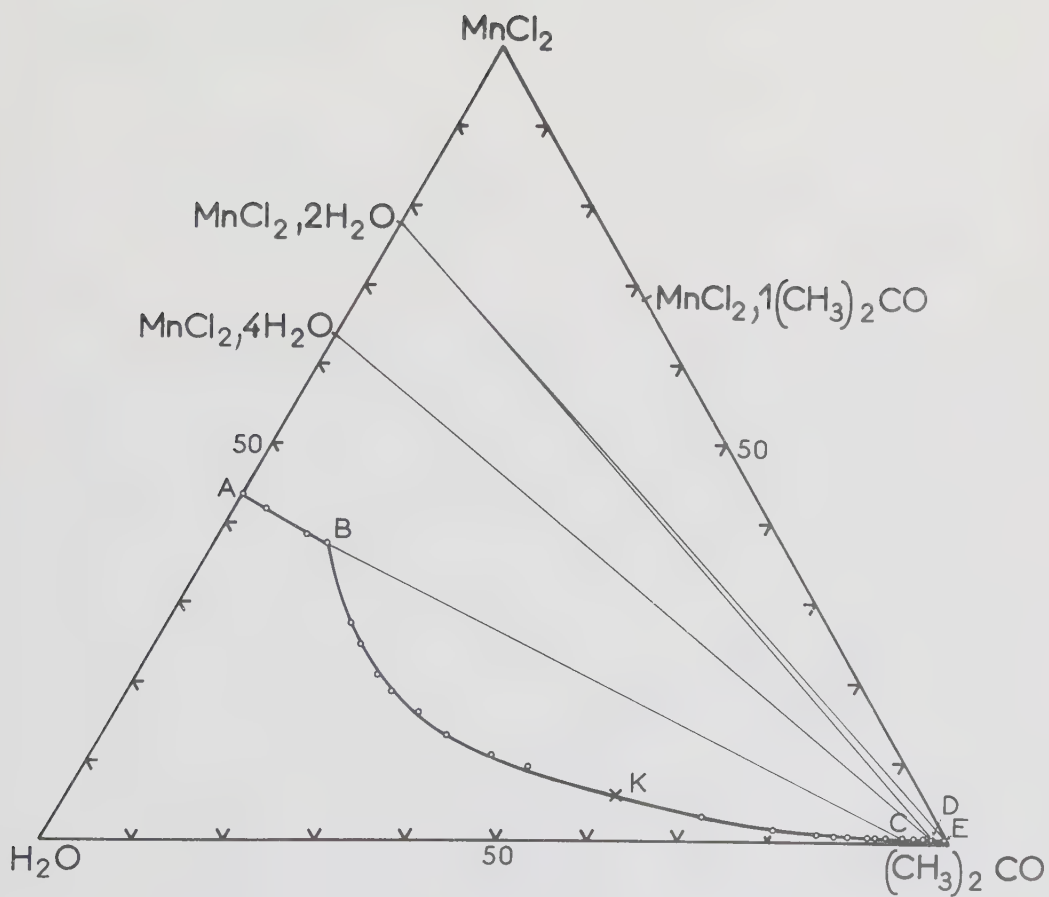


Fig. 2

courbe AB relative au tétrahydrate, on remarque que la solubilité du sel, rapportée à 100 g d'eau pure contenue dans le solvant mixte, reste sensiblement constante.

Pour les solutions correspondant à des concentrations en acétone comprises entre celles des solutions figurées en B et C la démixtion intervient.

II.- ETUDE DU DOMAINE DE DEMIXTION

1) Courbe de démixtion

Le domaine de démixtion correspond à des équilibres biphasés liquides mettant en jeu des couples de solutions conjuguées. L'étude en a été effectuée en concentration saline décroissante par addition de solvant mixte à un système initial de trois phases dont la phase cristalline. Après disparition des cristaux, l'équilibre de démixtion entre solutions non saturées intervient seul jusqu'au moment où le système devient monophasé.

En concentration saline croissante, on obtient des résultats identiques par addition de chlorure de manganèse anhydre à un solvant mixte titrant entre 22 g et 95 g d'acétone pour 100 g de solvant ; les concentrations les plus commodes vont de 50 à 70 g d'acétone pour 100 g de solvant. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont résumés dans le tableau III.

Pour les solutions conjuguées riches en eau, la variation de concentration en acétone s'accompagne d'une variation inverse mais comparable de la teneur en sel. Pour les solutions conjuguées riches en acétone au contraire, la teneur en sel varie très peu et reste très faible tandis que la concentration en acétone subit des variations importantes.

TABLEAU III

MnCl ₂ g pour 100 g solut.	H ₂ O g pour 100 g solut.	(CH ₃) ₂ CO g pour 100 g solut.	d	MnCl ₂ g pour 100 g solut.	H ₂ O g pour 100 g solut.	(CH ₃) ₂ CO g pour 100 g solut.	d
3,20	25,8	71	0,885	9,40	41,7	48,9	0,987
1,50	18,5	80	0,849	13,1	49,3	37,6	1,041
0,80	14,2	85	0,835	16,2	50,9	32,9	1,087
0,60	12,40	87	0,829	18,7	52,5	28,8	1,118
0,50	10,7	88,8	0,823	20,8	53,1	26,1	1,144
0,40	8,6	91	0,817	24,7	52,7	22,6	1,197
0,40	7,9	91,7	0,813	27,3	52,7	20	1,225
0,35	66,7	92,95	0,811	31,1	52,7	16,2	1,284
0,40	5,3	94,30	0,807	37,2	51,5	11,3	1,370
0,40	5,4	94,20	0,805	37,3	49,7	13	1,375
0,40	5,3	94,3	0,808	37,2	49,4	13,4	

2) Etude du point critique K

En raison de la faible concavité de la courbe de démixtion au voisinage du point critique, la position exacte de celui-ci ne peut être déterminée par la méthode précédente. Le procédé graphique qui consiste à prendre l'intersection de la courbe de démixtion avec celle qui joint les points milieux des segments conjugués ne donne pas de résultats très précis.

Nous avons utilisé deux méthodes très différentes qui nous ont donné de meilleures valeurs.

a/ Méthode des densités

Au point critique, la composition des deux phases est identique. Si l'on représente la différence de densité ΔD des solutions conjuguées en fonction de leurs compositions, on obtient deux courbes concourantes pour $\Delta D = 0$.

La figure 3 où ΔD est exprimé en fonction de la concentration des solutions conjuguées, respectivement en sel, eau et acétone, nous permet de déterminer la composition du point critique. La meilleure précision est obtenue lorsqu'on représente ΔD en fonction de la teneur en sel de la solution. Dans les deux autres cas, les difficultés d'extrapolation des courbes rendent le procédé assez aléatoire. Les résultats obtenus sont :

% MnCl_2	% H_2O	% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
6	34	60

b/ Méthode basée sur la solution caractéristique

La seconde méthode fait appel aux travaux de Weitz (16). Cet auteur étudiait des systèmes sel-eau-solvant organique dans lesquels l'addition à une solution saline aqueuse convenablement choisie du corps organique, par ailleurs miscible à

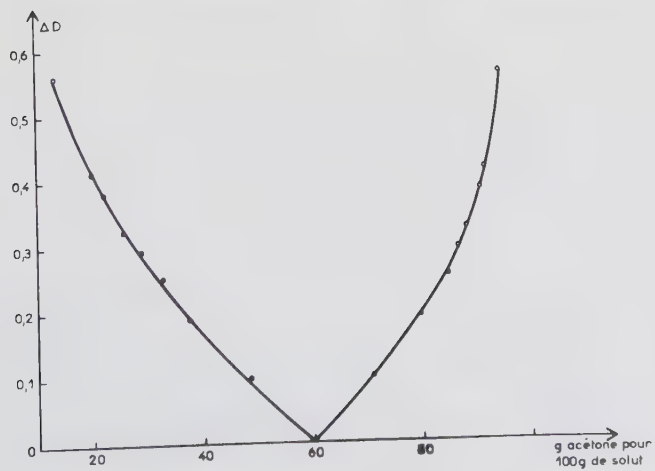
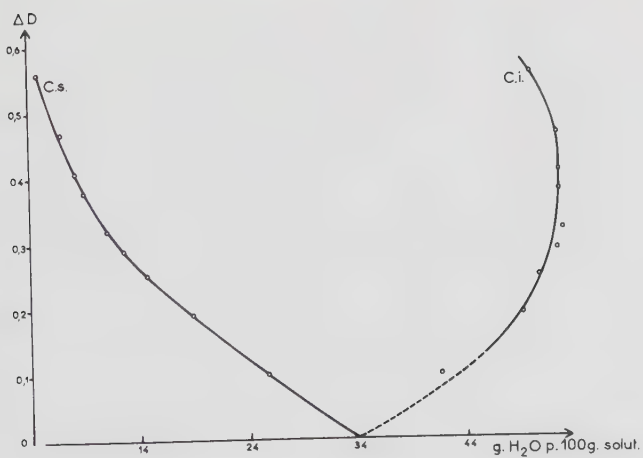
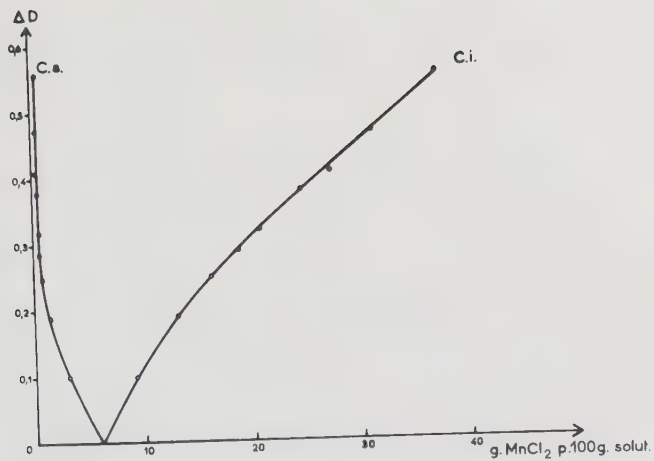


Fig. 3

l'eau, peut provoquer l'apparition du phénomène de démixtion et non la précipitation du sel. Notre système entre dans cette catégorie.

Le rapport des volumes des deux phases liquides formées au moment où le système franchit la limite du domaine de démixtion dépend de la concentration saline de la solution aqueuse primitive à laquelle a été ajouté le corps organique. Pour des concentrations salines faibles, la couche supérieure est la plus volumineuse. Quand la concentration en sel s'élève, le rapport des volumes des deux phases finit par s'inverser. Il existe une concentration de la solution aqueuse initiale dite "concentration caractéristique" telle que, par addition du solvant organique, il se forme à la limite du domaine biphasé deux couches liquides de volumes égaux. L'ensemble se trouve alors au point critique de démixtion du système ternaire considéré. Connaissant la concentration de la "solution caractéristique", on en déduit facilement la position de K. L'étude du problème sur un exemple général représenté sur la figure 4 montre que cette détermination est toujours possible.

Le point figuratif de la "solution caractéristique" devant être aligné avec K et les sommets O ou E représentant les solvants purs, la manipulation de ce système ne sera commode que s'il s'agit d'un liquide situé sur l'un des segments S_O1 ou S_E1' . Ces solutions doivent donc atteindre une concentration suffisante pour devenir "caractéristiques". Comme le point K n'est pas situé ordinairement au voisinage immédiat de L ou L', les segments S_O1 et S_E1' sont assez longs pour que cette condition soit remplie au moins par les solutions aqueuses pour lesquelles la concentration à saturation est généralement plus élevée que pour les solutions organiques. Si l'une et l'autre de ces solutions restaient trop pauvres en sel, on pourrait seulement définir au-delà de l et l' des "mélanges caractéristiques" hétérogènes de manipulation moins aisée. Il importe enfin de travailler de telle sorte que le franchissement de la limite du domaine de démixtion provoque l'apparition des deux couches liquides et non leur disparition. Il s'ensuit que si K est entre L et t -point de tangence du domaine des deux liquides et de la droi-

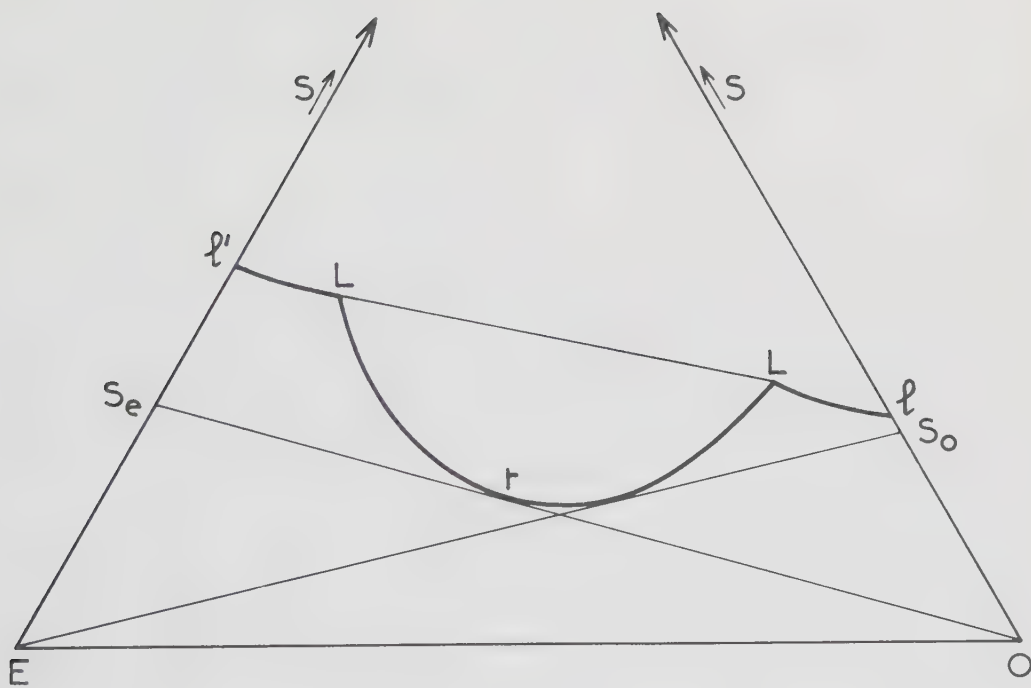


Fig. 4

te menée par le point O figuratif du solvant organique- on ajoutera ce solvant aux solutions salines aqueuses. Si K est situé entre t et L', ce sont des solutions aqueuses qu'on additionnera à la substance organique.

Dans notre cas, la détermination de la concentration caractéristique a été faite en préparant des solutions aqueuses de $MnCl_2$ de différentes concentrations auxquelles on ajoute de l'acétone pur jusqu'à apparition de la démixtion. Après agitation et obtention de l'équilibre à 25°C, on mesure les volumes des deux phases ainsi obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Solution aqueuse		Volume pour cent du volume total	
	g % $MnCl_2$	couche supérieure	couche inférieure
1	12,66	95,60	4,40
2	14,71	71,25	28,75
3	15,25	55,00	45,00
4	15,50	45,00	55,00
5	16,60	14,30	85,70
6	18,54	1,25	98,75

La représentation graphique de ces résultats (fig. 5) nous permet de conclure que la solution caractéristique contient 15,4 g de sel anhydre pour 100 g de solution aqueuse. On en déduit la composition de la solution critique correspondant au point K :

	$MnCl_2$	H_2O	$(CH_3)_2CO$
g %	6	34	60

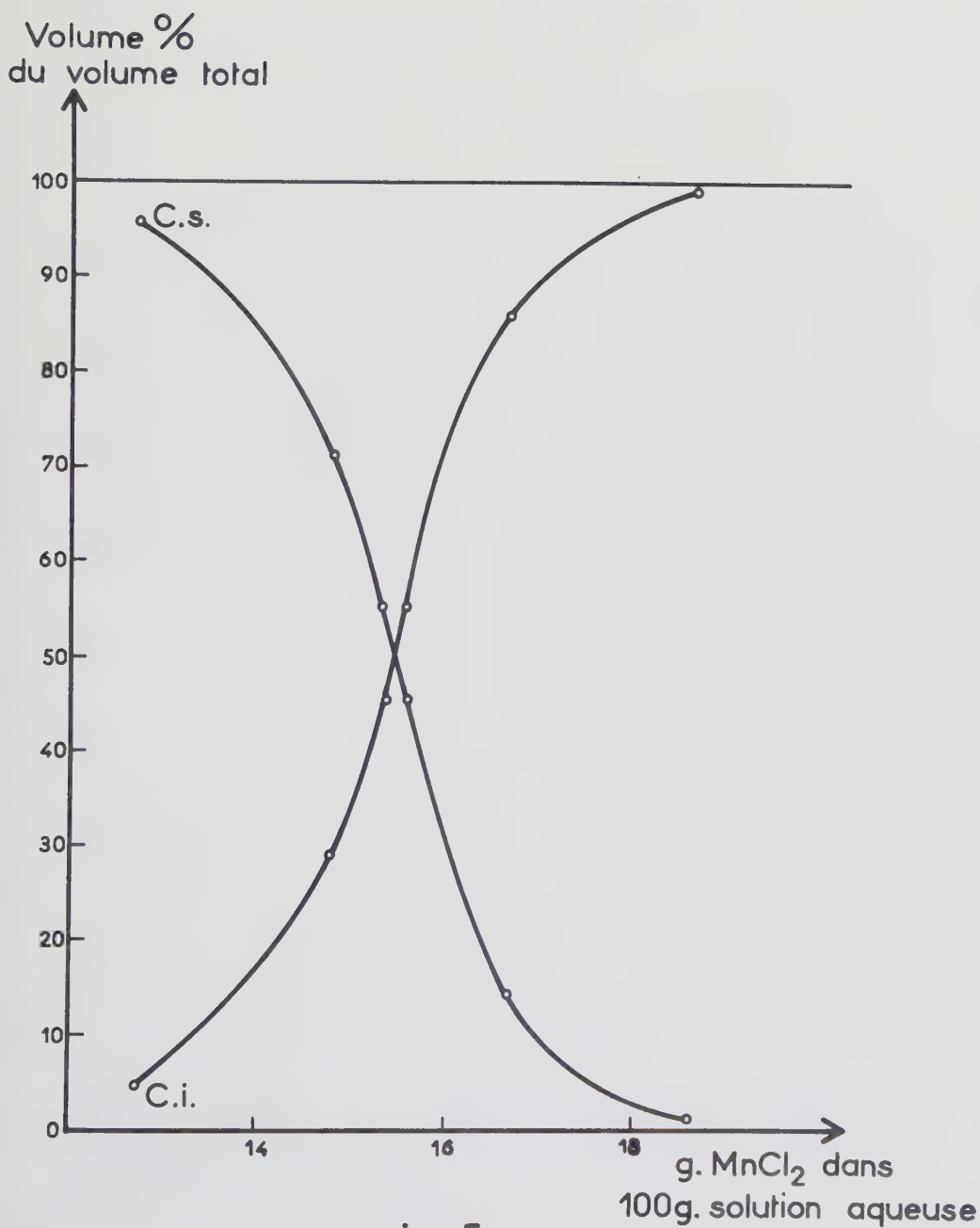


Fig. 5

Ces valeurs sont identiques à celles que nous avons trouvées par la méthode des densités.

Par ailleurs nous avons pu au cours de l'étude ci-dessus observer pour les mélanges 3 et 4 les phénomènes dûs à la rhéotropie.

Weitz appelle "rhéotropie" la propriété que possède un mélange liquide biphasé de composition convenable de redevenir monophasé par simple agitation mécanique. Il explique ce phénomène par la faible tension superficielle qui existe entre les deux phases liquides de composition très voisines : l'agitation fournit l'énergie nécessaire pour détruire la surface de séparation des phases. La rhéotropie ne se manifeste qu'au voisinage du point de démixtion critique, c'est-à-dire dans un petit domaine de concentration. C'est pourquoi elle n'est apparue que pour deux seulement de nos systèmes.

3) Etude des solutions limites du domaine de démixtion en fonction de la température

Nous avons enfin étudié la variation, en fonction de la température, de la composition des deux phases liquides en équilibre avec $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

Comme on pouvait le prévoir, une élévation de température a pour effet d'augmenter la concentration en sel de la phase liquide la plus dense, riche en eau, tandis que la phase riche en acétone et pauvre en sel garde une composition sensiblement constante.

Quand la température décroît, les compositions des deux phases se rapprochent mutuellement et on peut penser qu'il existe, pour une température suffisamment basse, un point critique inférieur de démixtion ; c'est un point invariant isobare.

TABLEAU V

	couche supérieure			couche inférieure		
T°C	% MnCl ₂	% H ₂ O	% (CH ₃) ₂ CO	% MnCl ₂	% H ₂ O	% (CH ₃) ₂ CO
0	0,4	5,4	94,2	28,7	46,8	24,5
13	0,4	4,7	94,9	32,8	47,8	19,4
15	0,4	5,4	94,2	33,1	49,9	17
18	0,5	5,1	94,4	34,6	47,6	17,8
20	0,5	5,2	94,3	35,3	50,0	14,7
25	0,4	4,9	94,7	37,3	49,7	13
30	0,5	5,3	94,2	39,0	48,7	12,3
35	0,4	4,8	94,8	40,7	48,2	11,1
40	0,5	4,9	94,6	42,6	49,2	8,2

B - ETUDE DU SOLVATE MnCl₂, (CH₃)₂CO

I.- PREPARATION ET IDENTIFICATION

L'agitation d'un mélange de chlorure de manganèse et d'acétone anhydre, en proportions convenables, donne lieu à la formation d'un solvate qui reste en suspension dans une solution ne contenant que des traces de sel. L'élimination de cette solution se fait en boîte à gants par filtration sous vide à travers une plaque en verre fritté de porosité 4. On obtient une poudre fine, bien cristallisée, dont l'analyse chimique fournit les résultats suivants

MnCl ₂ , (CH ₃) ₂ CO	% calculé :	MnCl ₂ : 68,4	(CH ₃) ₂ CO : 31,6
	% trouvé :	MnCl ₂ : 68,0	(CH ₃) ₂ CO : 31,9

Les principales raies du diagramme Debye-Scherrer de ce nouveau solvate sont consignées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
TF	10,51	m	2,065
TF	7,56	m	1,990
m	5,29	f	1,884
m	4,05	f	1,822
m	3,67	mF	1,778
mF	3,12	tf	1,714
F	2,89	f	1,649
F	2,59	tf	1,523
tf	2,47	tf	1,349
mF	2,35	tf	1,324
mf	2,23	tf	1,306
tf	2,12		

En atmosphère sèche à 20°C, ce solvate s'effleurit en donnant le chlorure anhydre. En atmosphère humide, l'acétone est immédiatement remplacé par de l'eau que le composé absorbe jusqu'à devenir déliquescent.

Par contre, en présence d'acétone, le solvate est stable mais sa solubilité dans ce solvant est pratiquement nulle. Nous n'avons jamais obtenu de monocristaux de cette phase et nous n'avons donc pu en faire l'étude structurale.

II.- THERMOLYSE DE $\text{MnCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

La décomposition de $\text{MnCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ en température linéairement croissante a été suivie à la thermobalance. La vitesse de chauffage adoptée était de 30°/h.

Sous courant d'argon sec, on aboutit au chlorure de manganèse anhydre à 170°C. Le thermogramme (fig. 6) présente un point d'inflexion situé entre 110 et 120°C qui est l'amorce d'un palier correspondant à un composé nouveau. En effet, une trempe réalisée à 115°C nous donne un composé dont le diagramme Debye-Scherrer est original.

Des essais ont été effectués sous courant d'argon saturé de vapeurs d'acétone. On observe alors (fig. 6) un palier bien défini entre 110 et 125°C, le composé final obtenu à 170°C étant toujours MnCl_2 .

Le rapport des deux pertes de masses successives observées sur le thermogramme est de 0,66 et le composé correspondant au palier intermédiaire a pour formule : $5 \text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Le chauffage isotherme à 110°C de $\text{MnCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ en atmosphère d'acétone conduit au solvate $5 \text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. La perte de masse (fig. 6bis), rapide au départ, devient nulle au bout d'une heure environ. L'analyse chimique du composé final donne les résultats suivants :

$5 \text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	% calculé : MnCl_2 : 84,4	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$: 15,6
	% trouvé : MnCl_2 : 84,2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$: 15,8

Le tableau VII rassemble les distances interréticulaires déduites du diagramme Debye-Scherrer de ce composé.

Ce composé, stable en présence de vapeurs d'acétone à 110°C, se décompose rapidement en atmosphère sèche.

En résumé, le chlorure de manganèse mono-acétone se dégrade en fonction de la température selon le schéma suivant :

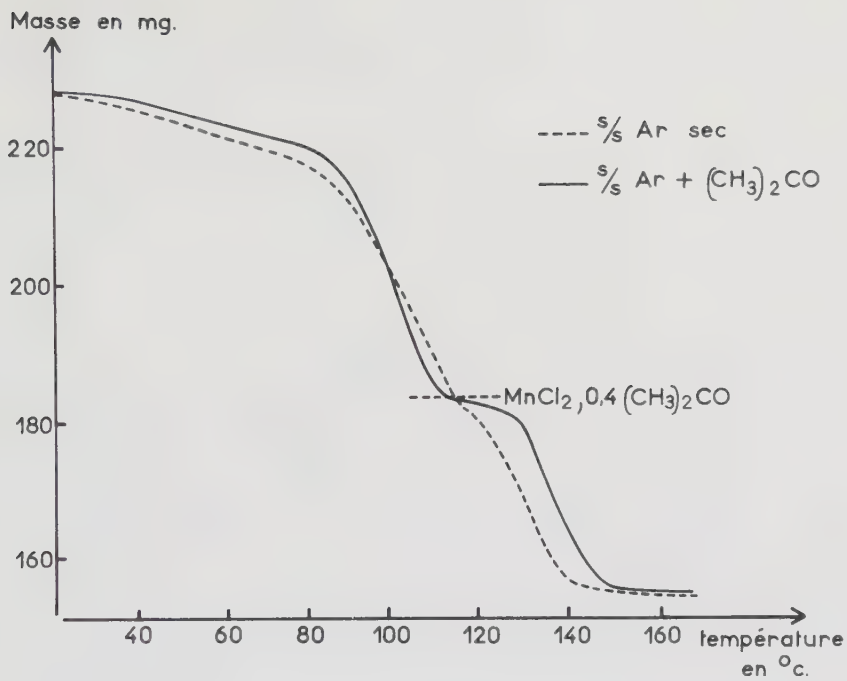


Fig.6

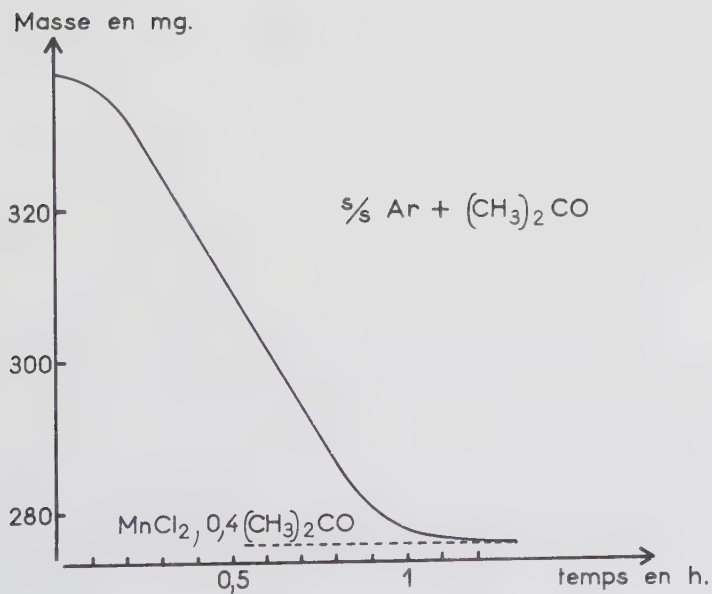


Fig.6 bis

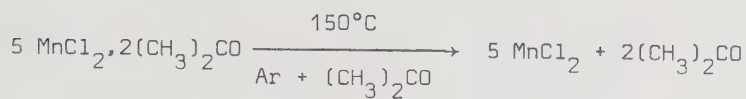


TABLEAU VII

I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
TF	9,50	f	1,630
m	4,73	f	1,580
mF	3,03	f	1,517
F	2,653	tf	1,428
mF	2,246	ttf	1,351
m	1,905	tf	1,326
m	1,852	tf	1,201
f	1,816	tf	1,176

CHAPITRE III

ETUDE DU SYSTEME $\text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

ISOTHERME DE SOLUBILITE A 25°C

Nos résultats, résumés dans le tableau VIII, permettent de tracer la courbe représentée sur la figure 7.

L'isotherme à 25°C ainsi définie se compose de trois branches de courbe d'importance et d'allure très différentes. Elles sont relatives respectivement aux hydrates du chlorure de manganèse à quatre et deux molécules d'eau et à un solvate que donne ce sel avec l'éthanol : $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Le chlorure anhydre et le monohydrate ne se manifestent pas dans ces conditions. De même, on n'observe pas le chlorure de manganèse bis-éthanol $\text{MnCl}_2, 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ décrit antérieurement (10), (17).

La courbe relative au chlorure de manganèse tétrahydraté (AB) est la plus importante par son étendue ; elle manifeste des variations non monotones des concentrations salines et alcooliques de la solution saturée correspondante. Celle-ci s'appauvrit d'abord en sel au fur et à mesure que la concentration en alcool du

TABLEAU VIII

PHASE LIQUIDE						PHASE SOLIDE
MnCl ₂ g pour 100 g solut.	H ₂ O g pour 100 g		C ₂ H ₅ OH g pour 100 g		d	
	Solut.	Solvant mixte	Solut.	Solvant mixte		
43,2	56,8	100			1,496	MnCl ₂ ,4 H ₂ O
38,4	48,8	79,4	12,8	20,6	1,376	"
35,7	46,4	72	17,9	28	1,324	"
29,6	35,4	50,4	35	49,6	1,193	"
25,9	27,8	37,7	46,3	62,3	1,113	"
23,8	17,7	23	58,5	77	1,033	"
24,1	17,5	23	58,4	77	1,055	"
26,6	17,2	23,6	56,2	76,4	1,097	"
28,2	17,6	24,7	54,2	75,3	1,105	MnCl ₂ ,4 H ₂ O
27,9						+ MnCl ₂ ,2 H ₂ O
28						"
27,8						"
26,2	15,9	21,5	57,9	78,5	1,060	MnCl ₂ ,2 H ₂ O
26,2	14	19	60,8	81	1,060	"
26,8	13,8	18,8	59,4	81,2		"
26,8	13,6	18,7	59,6	81,3	1,070	"
26,6	13,4	18,7	60	81,3		"
26,8	12,7	17,4	60,4	82,6	1,069	"
26,7	12,4	17	60,9	83		"
27,9	9,4	13,4	62,7	86,6		"
29	7,7	11	63,3	89		"
29	7,6	11	63,4	89	1,072	"
29,6					1,072	"
30,2					1,090	"
31	6,2	8,7	62,8	91,3	1,097	"
31,9	6	8,7	62,1	91,3	1,105	"
32,2					1,110	"
32,6	5	7,7	62,4	92,3	1,113	"
33,6	5,1	7,4	61,3	92,6		"
36,9	4,1	6,4	59	93,6	1,160	"
36,9					1,168	"

TABLEAU VIII (suite)

PHASE LIQUIDE						PHASE SOLIDE
MnCl ₂ g pour 100 g solut.	H ₂ O g pour 100 g		C ₂ H ₅ OH g pour 100 g		d	
	Solut.	Solvant mixte	Solut.	Solvant mixte		
41,7	3	5	55,3	95		MnCl ₂ ,2 H ₂ O
42	2,9	4,9	55,1	95,1		"
42,1	2,8	4,8	55,1	95,2	1,224	MnCl ₂ ,2 H ₂ O
42,3	2,8	4,8	54,9	95,2	1,230	+ 5 MnCl ₂ ,14 C ₂ H ₅ OH
42,3	2,8	4,8	54,9	95,2	1,230	"
42,3	2,3	4,5	55,4	95,6	1,218	5 MnCl ₂ ,14 C ₂ H ₅ OH
42,2	2,3	4,4	55,5	95,6	1,219	"
42,1	2,3	4,3	55,6	95,7		"
41,5	1,7	3	56,8	97		"
41	1,7	3	57,3	97	1,203	"
41	1,30	2,5	57,7	97,5	1,200	"
40	0,4	0,4	59,6	99,6		"
40	0,27	0,3	59,73	99,7		"

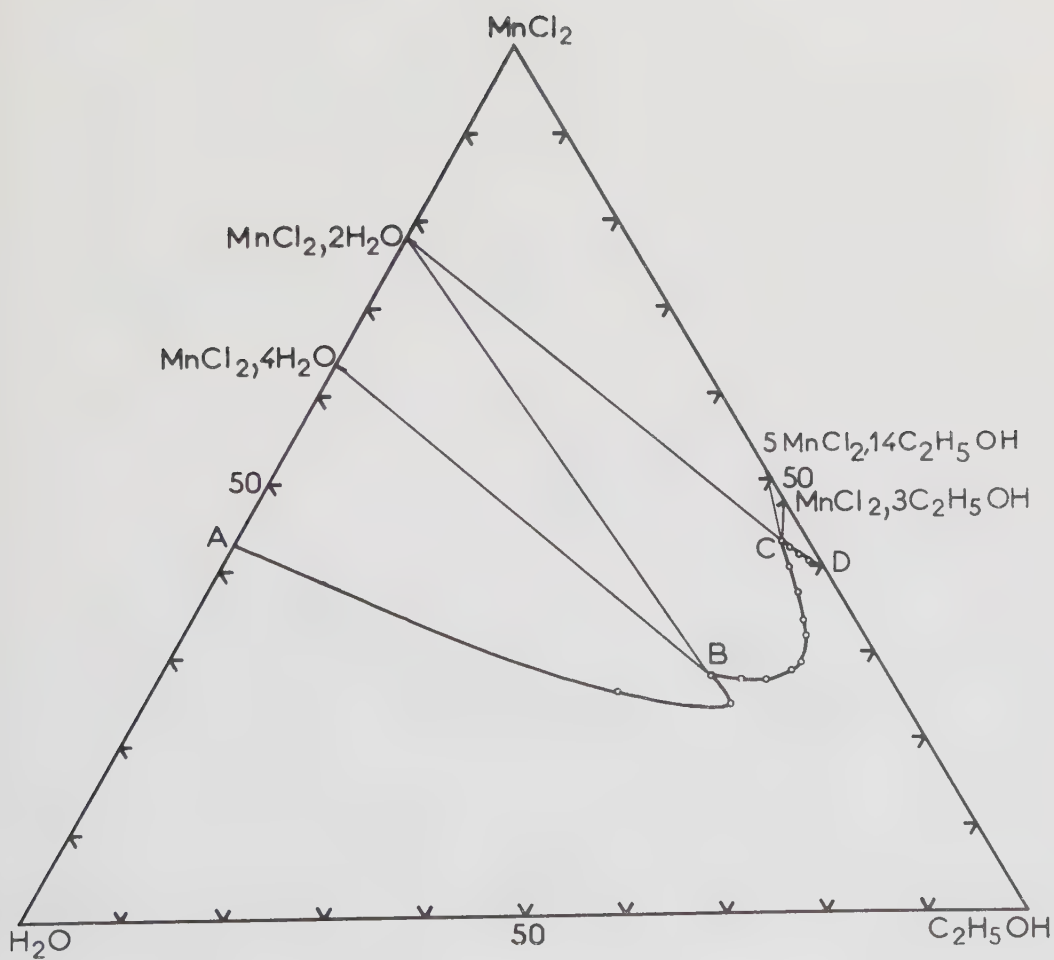


Fig. 7

solvant mixte augmente. La solubilité passe par un minimum (23,3 grammes de sel pour 100 g de solution: point a - figure 8), puis croît brusquement jusqu'au point de double saturation B. Pour une même teneur en sel de la solution saturée, comprise entre 28 et 23,3 g de MnCl_2 pour 100 g de solution (point B et a respectivement) le chlorure de manganèse tétrahydraté peut être en équilibre avec deux solutions y'' et y' , respectivement plus riche et plus pauvre en alcool que le liquide figuré en a.

De même, le point b marque la limite supérieure de la concentration alcoolique du solvant mixte (77,3 g d'alcool pour 100 g de solvant mixte) compatible avec la présence de MnCl_2 , 4 H_2O . Pour des concentrations inférieures et jusqu'à 75,3 g d'alcool pour 100 g de solvant mixte, le tétrahydrate peut encore être en équilibre avec deux solutions saturées distinctes : x' et x'' (fig. 8) correspondant au même solvant mixte pur.

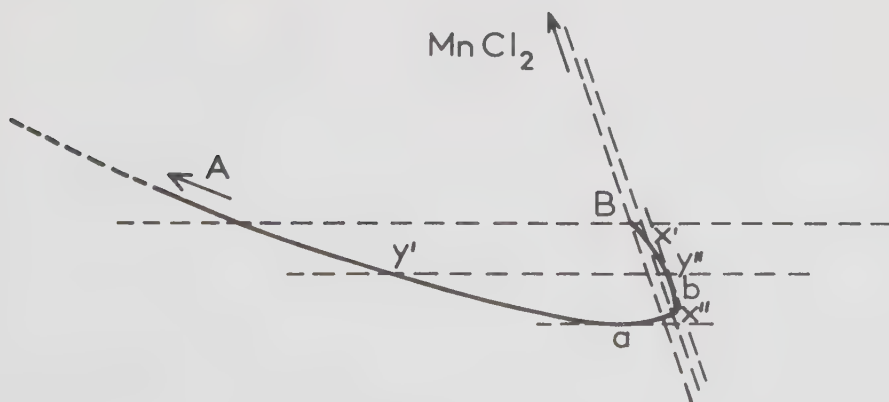


Fig 8

La courbe BC présente qualitativement les mêmes caractéristiques que celle du tétrahydrate. La solubilité passe par un minimum (26,2 g de sel pour 100 g de solution) puis croît considérablement jusqu'au point C où apparaît le solvate $5 \text{ MnCl}_2 \cdot 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. La troisième partie de l'isotherme CD correspond à ce solvate. La solubilité varie de façon monotone, décroissant avec l'augmentation de la richesse en alcool du solvant mixte.

Au début de notre travail nous avons formulé ce sel $\text{MnCl}_2 \cdot 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en accord avec les travaux des auteurs antérieurs (10), (18). L'analyse chimique de monocristaux et l'étude structurale nous ont permis de lui attribuer sa véritable formule : $5 \text{ MnCl}_2 \cdot 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Il semble que Akerlöf et ses collaborateurs (19) aient été les premiers à établir une relation linéaire entre le logarithme de la solubilité exprimée en moles pour 1000 g de solvant mixte et la fraction molaire de l'un des constituants de ce solvant. Heubel (20), appliquant ces théories au cas des sels alcalins, trouve effectivement des segments de droite de pentes différentes ; chaque segment correspond à un solvant défini. Cela exige évidemment que la variation de la solubilité soit monotone.

Dans notre cas, une telle relation linéaire ne peut être que partielle et approximative. Nous l'avons calculée pour $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ et l'équation s'écrit :

$$s = - 0,27 x + 43,2$$

où s représente la solubilité exprimée en g de sel anhydre pour 100 g de solution saturée et x le pourcentage en poids d'alcool dans le solvant mixte. Cette relation n'est valable que pour $x < 65$ (fig. 9).

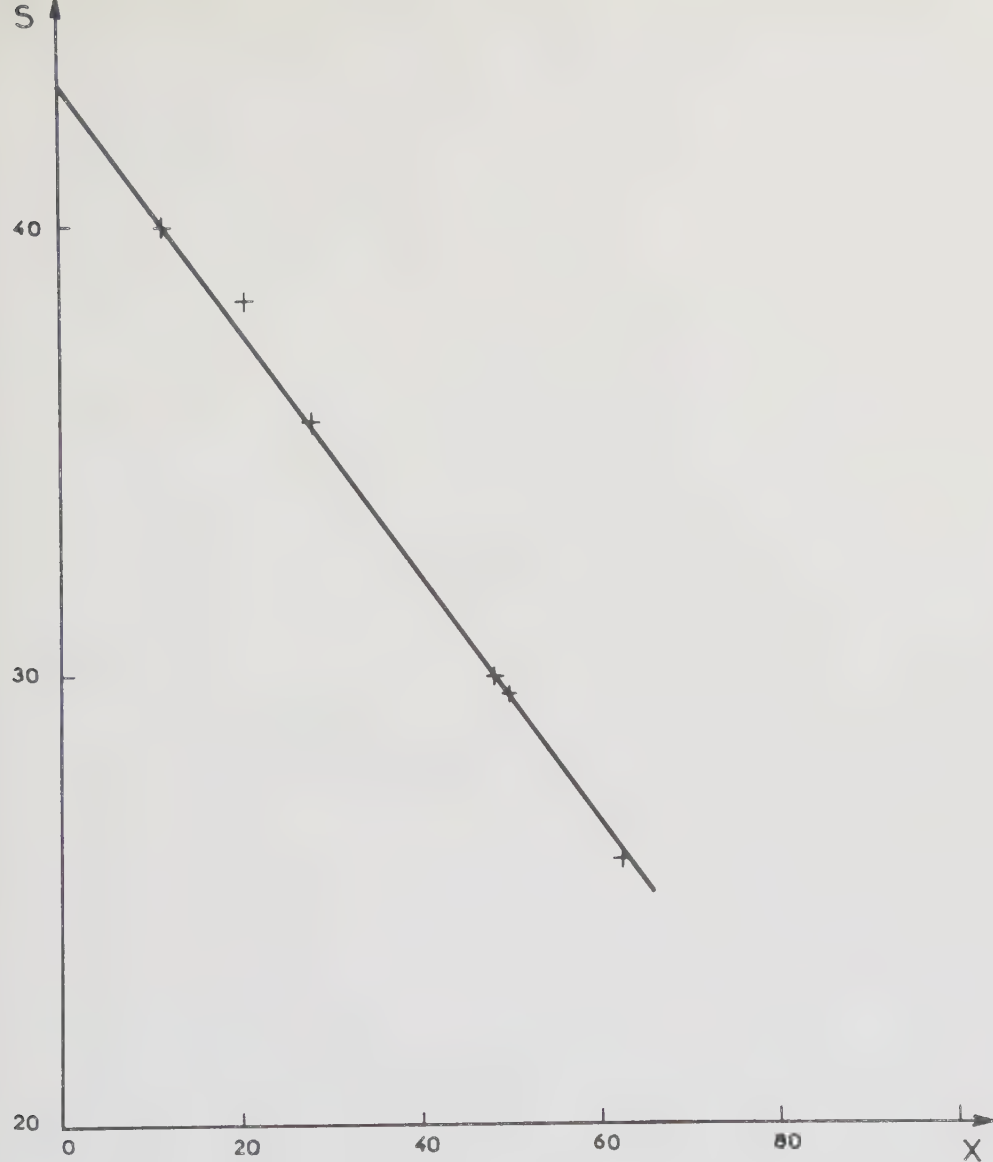
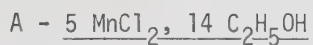


Fig. 9

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLVATES DU CHLORURE DE MANGANESE ET DE L'ETHANOL



I.- PREPARATION, IDENTIFICATION ET DECOMPOSITION THERMIQUE

Ce solvate cristallise par concentration à la température de 20°C d'une solution saturée anhydre de MnCl_2 dans l'éthanol. Il se dépose de gros cristaux roses dont l'analyse chimique donne les résultats suivants :

$5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	% calculé : MnCl_2 :	49,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:	50,6
	% trouvé : MnCl_2 :	49,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:	50,5

Les distances interréticulaires calculées d'après les principales raies du diagramme Debye-Scherrer sont données dans le tableau IX.

TABLEAU IX

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o
0 0 1	14,7	14,60	59	3 1 $\bar{2}$		2,72	
1 0 0	10,0	9,94	100	1 2 5	2,71	2,72	20
0 1 1	9,8	9,72	100	2 $\bar{2}$ $\bar{6}$		2,71	
0 1 0	9,07	9,12	90	4 $\bar{1}$ $\bar{2}$		2,66	
1 $\bar{1}$ 0	7,54	7,64	80	2 2 $\bar{2}$	2,65	2,65	10
1 0 $\bar{2}$	6,40	6,42	80	0 2 6		2,64	
1 1 0	6,05	6,07	5	3 $\bar{3}$ 0		2,55	
0 1 3		5,28		1 3 $\bar{1}$	2,54	2,55	10
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	5,26	5,24	5	1 1 $\bar{5}$		2,47	
1 0 $\bar{3}$	4,66	4,69	10	0 3 $\bar{2}$	2,47	2,47	20
2 0 1		4,48		1 3 5		2,42	
2 0 $\bar{2}$	4,47	4,47	20	3 $\bar{4}$ $\bar{3}$	2,42	2,42	10
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$		4,16		3 $\bar{3}$ $\bar{6}$		2,42	
1 1 3	4,15	4,16	15	1 $\bar{4}$ 0		2,34	
1 2 1	3,97	3,98	15	1 2 $\bar{4}$	2,34	2,34	10
1 $\bar{2}$ 1		3,85		3 2 3		2,26	
1 2 0		3,83		4 1 $\bar{1}$	2,26	2,26	15
2 0 2	3,83	3,82	30	4 $\bar{2}$ 1		2,26	
2 $\bar{2}$ 0		3,82		3 $\bar{2}$ 3		2,19	
0 $\bar{1}$ 3	3,70	3,71	5	1 4 4	2,19	2,19	15
2 $\bar{1}$ 2	3,48	3,48	10	1 4 5		2,09	
3 0 $\bar{2}$		3,23		1 $\bar{5}$ $\bar{4}$	2,09	2,09	10
1 $\bar{2}$ 2		3,23		1 $\bar{5}$ $\bar{3}$		2,09	
2 0 3	3,22	3,22	20	5 0 $\bar{1}$		2,01	
2 0 $\bar{4}$		3,21		4 $\bar{3}$ 7	2,01	2,01	10
0 3 0		3,04		2 $\bar{5}$ $\bar{6}$		2,01	
2 2 0		3,03		0 5 6		1,872	
3 $\bar{2}$ 0	3,03	3,03	20	2 $\bar{3}$ 4	1,872	1,872	10
2 1 $\bar{3}$		3,02		1 $\bar{5}$ 0		1,872	
0 3 4		3,02		4 $\bar{2}$ $\bar{8}$	1,830	1,831	10
0 2 $\bar{3}$		2,81		4 2 $\bar{4}$	1,722	1,722	5
1 3 3	2,80	2,80	10				
2 2 3		2,80					

Une étude réalisée selon la méthode de Faraday conduit à un moment magnétique de 6,3 μB ce qui représente une valeur plus forte que celle qu'on calcule pour Mn^{II} (5,92 μB).

Ces cristaux placés en atmosphère sèche perdent leur alcool et se recouvrent d'une pellicule terne de chlorure de manganèse anhydre. A l'air humide, il y a passage immédiat au chlorure de manganèse monohydraté qui continue à fixer la vapeur d'eau donnant le dihydrate puis le tétrahydrate lui-même déliquescent.

a) Décomposition isotherme

Le solvate $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se décompose sous vide à la température de 20°C . La perte de masse, très rapide au départ, se ralentit au fur et à mesure de la décomposition et la courbe qui la représente, enregistrée à l'aide d'une thermobalance Adamel, ne manifeste aucun palier intermédiaire (fig. 10).

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus montre qu'ils sont amorphes. Le départ de l'alcool détruit le réseau initial sans qu'un autre puisse se reconstituer, étant donné la température des expériences. On observe à la surface des échantillons la formation d'une croûte assez dure, produite par l'agglomération des particules provenant de la décomposition du solvate. Cette croûte gêne considérablement la diffusion des molécules d'alcool, ce qui explique les résultats fournis par l'analyse chimique du produit final.

Masse de solvate de départ	durée	% alcool dans le produit final
959 mg	8 heures	14,7 %
384,3 mg	24 heures	10 %

b) Thermogravimétrie

Nous avons étudié la décomposition de $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en température régulièrement croissante avec une vitesse de chauffage de $30^\circ/\text{heure}$.

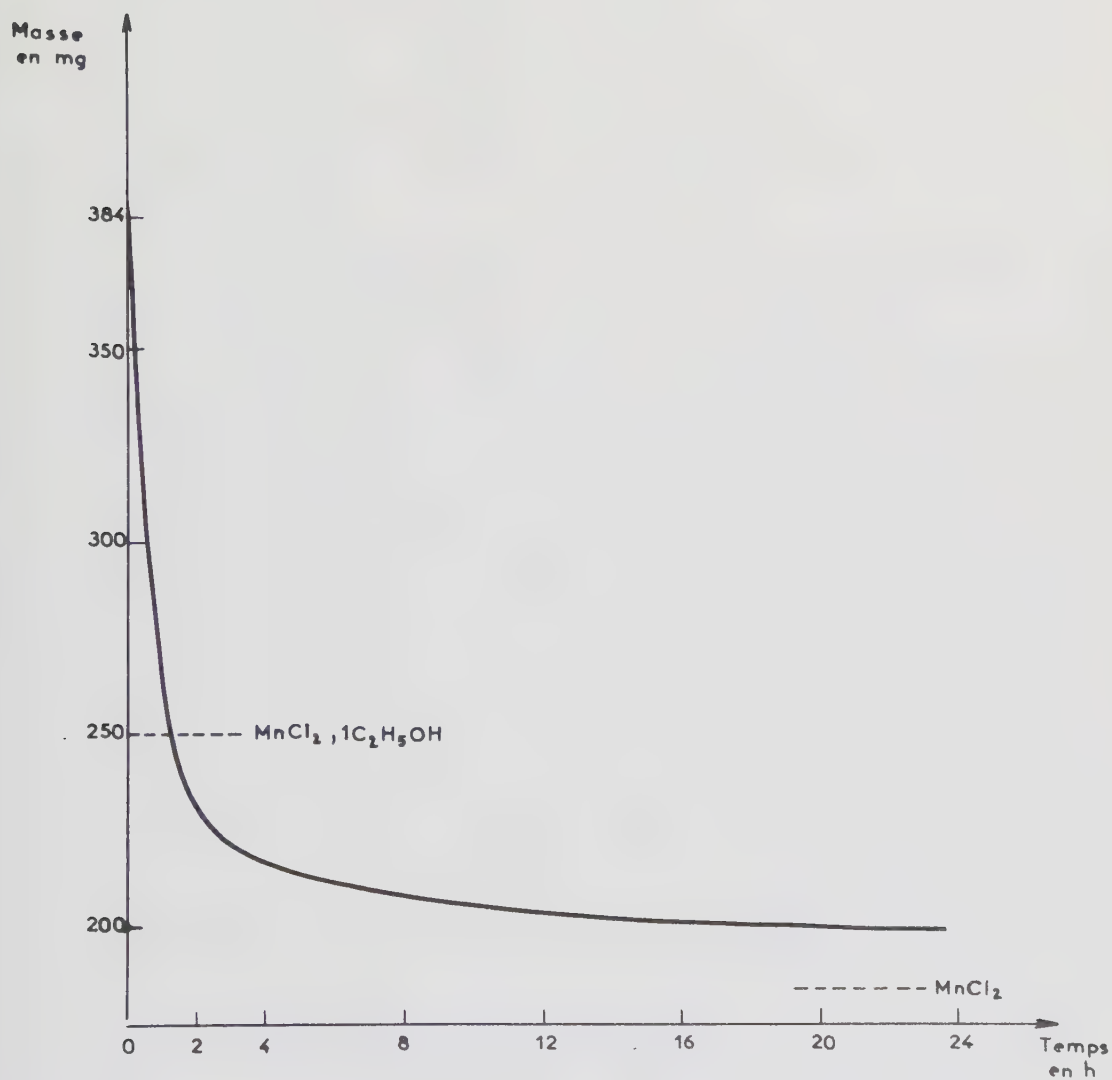


Fig.10

Sous courant d'azote sec (fig. 11), après évaporation du solvant qui imbibe les cristaux, la décomposition intervient vers 70°C. On observe un ralentissement très net de la variation de masse vers 100°C et cette portion de la courbe se prolonge jusqu'au palier final à 170°C. La perte de masse totale correspond au départ des quatorze molécules d'alcool et le résidu final est le chlorure de manganèse comme le montrent son diagramme Debye-Scherrer et son analyse chimique.

Le phénomène observé vers 100°C correspond à l'apparition d'une phase intermédiaire détectée par analyse radiocristallographique d'échantillons obtenus par trempe à cette température.

Sous courant d'azote saturé de vapeurs d'éthanol (fig. 11) le thermogramme indique une décomposition en deux stades, avec apparition d'un palier intermédiaire bien défini. $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ commence à se décomposer à une température légèrement supérieure à celle que nous avons observée précédemment. Vers 100°C, on observe le palier correspondant au chlorure de manganèse mono-éthanol. Celui-ci se décompose à son tour vers 130°C, le stade final étant toujours MnCl_2 . Les pertes de masse déduites du thermogramme concordent avec la formulation proposée. Les diagrammes Debye-Scherrer des échantillons obtenus par trempe à 109°C, alors que le palier intermédiaire est atteint, sont identiques au diagramme précédent obtenu avec un produit traité sous azote.

A aucun moment, nos expériences n'ont mis en évidence dans les produits de décomposition de $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, le chlorure de manganèse bis-éthanol signalé par les auteurs russes (10), (17).

c) Préparation de $\text{MnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Le chauffage isotherme de $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 100°C, sous courant d'azote saturé de vapeurs d'éthanol conduit au composé $\text{MnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (fig. 12).

Les résultats obtenus pour son analyse chimique sont les suivants :

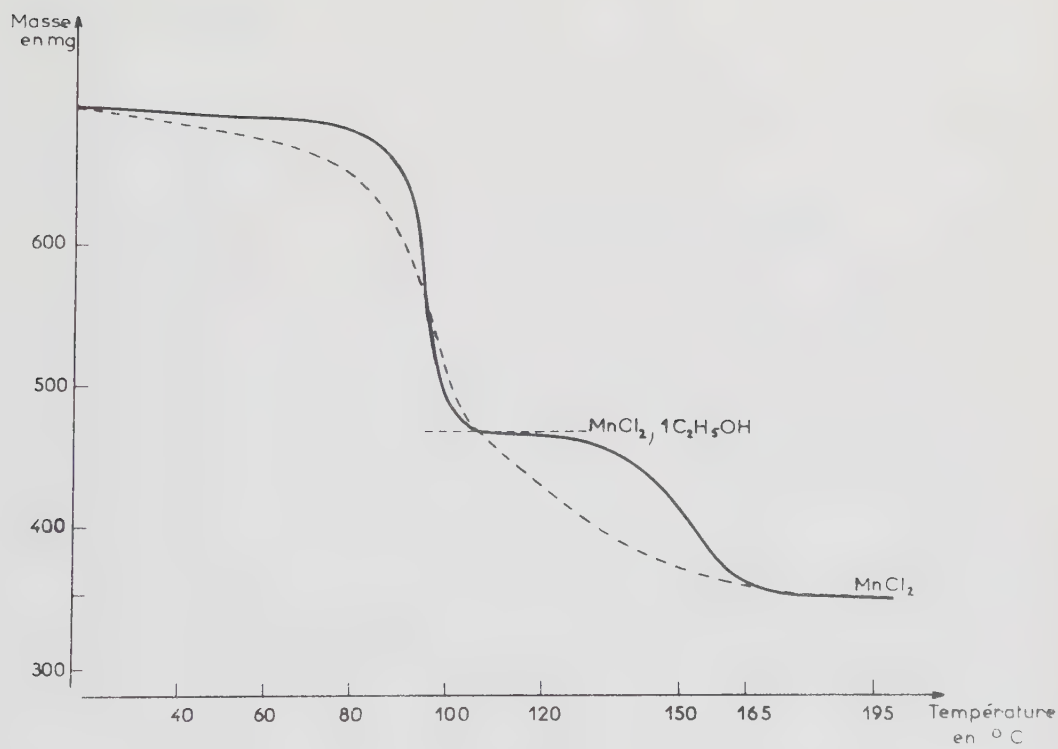


Fig.11

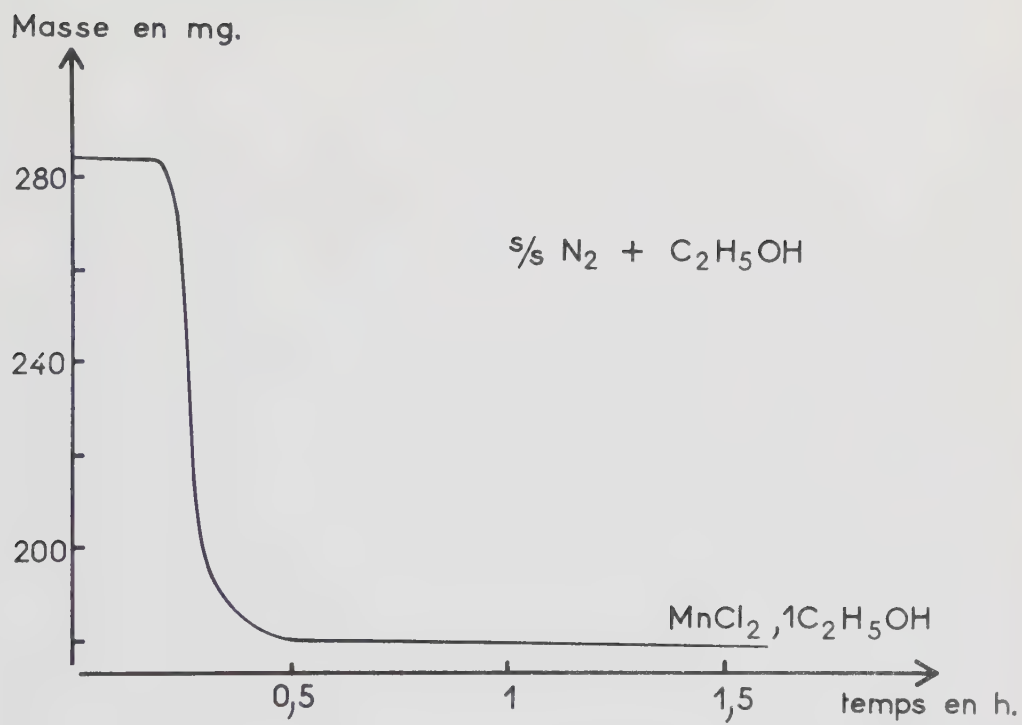


Fig.12

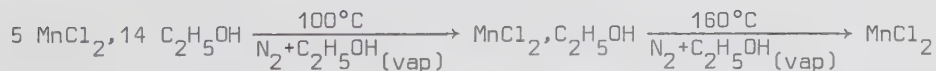
MnCl₂, C₂H₅OH % calculé : MnCl₂ : 73,2 C₂H₅OH : 26,8
 % trouvé : MnCl₂ : 73,8 C₂H₅OH : 26,0

Les distances interréticulaires calculées d'après les principales raies du diagramme Debye-Scherrer sont données dans le tableau X.

TABLEAU X

I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
mF	13,18	tf	2,496
TF	9,50	tf	2,366
F	6,30	tf	2,304
mF	4,80	tf	2,260
tf	3,07	tf	2,149
f	2,95	tf	1,895
tf	2,86	tf	1,845
f	2,78	f	1,757
m	2,66	tf	1,654

En résumé, la décomposition thermique de 5 MnCl₂, 14 C₂H₅OH sous courant d'azote saturé de vapeurs d'éthanol s'effectue en deux stades :



II.- EQUILIBRES HETEROGENES ENTRE LES DEUX SOLVATES

Le solvate 5 MnCl₂, 14 C₂H₅OH s'effleurit facilement. Il nous a paru intéressant de connaître ses tensions de dissociation à différentes températures et de calculer ainsi des grandeurs ther-

modynamiques.

1) Mode opératoire et appareillage

Le dispositif (fig. 13) est analogue à celui qu'ont employé J.L. Burgaud (21), J.C. Lecoq (22) et J.J.P. Martin (23).

Le manomètre est un tube en U dont les branches sont accolées afin de diminuer les erreurs de lecture. Il est rattaché latéralement à un tube laboratoire, lui-même relié à un dispositif à vide permettant d'obtenir une pression de 10^{-4} mm de mercure. Un petit ballon contenant du mercure bidistillé est scellé à l'une des branches du manomètre. Après avoir dégazé l'appareil, on emplit le manomètre par distillation du mercure. Le vide est alors interrompu et on sépare le ballon de mercure. On introduit l'échantillon dans le tube laboratoire ; cette manipulation est faite en boîte à gants. Le solvate étant maintenu à la température de l'air liquide, on rétablit ensuite le vide dans l'appareil et dégaze l'ensemble jusqu'à obtenir l'égalité des niveaux du mercure dans les branches du manomètre. On scelle ensuite le tube.

L'appareil ainsi préparé est entièrement plongé dans un bain d'eau thermostatée dont la température est repérée au moyen d'un thermomètre à mercure gradué en $1/10^{\text{e}}$ de degré. L'équilibre est obtenu au bout de quelques heures mais la plupart de nos mesures ont été effectuées après vingt quatre heures ou plus de maintien de l'appareil à température constante.

La dénivellation du mercure a été mesurée à l'aide d'un cathétomètre permettant d'apprécier le $1/10^{\text{e}}$ de mm, mais la précision sur les lectures n'est pas supérieure à $\pm 0,1$ mm en raison de la difficulté que présente la visée des ménisques du mercure.

La seule correction dont nous tiendrons compte est relative à la variation de la densité du mercure en fonction de la température. Toutes les autres sont négligeables par rapport à l'erreur faite sur la lecture.

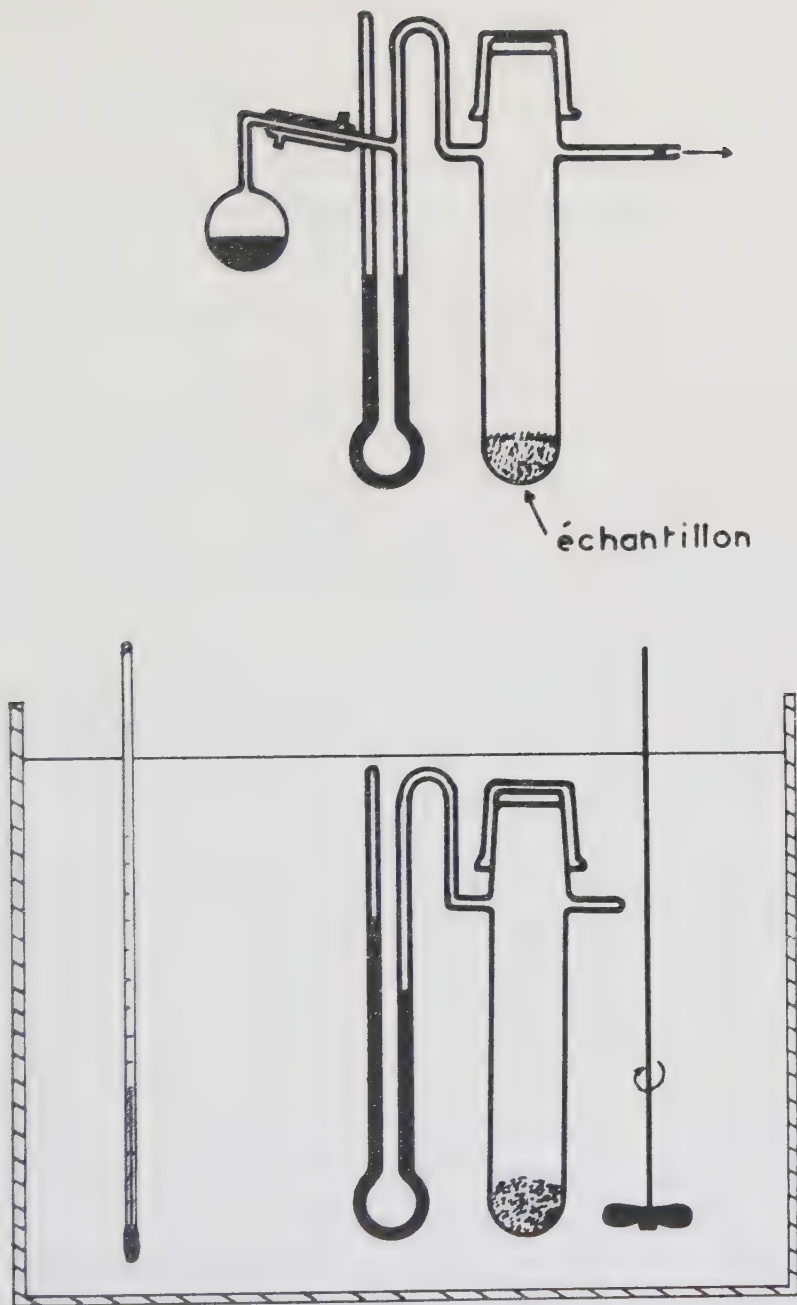


Fig.13

2) Résultats

a/ Les valeurs expérimentales que nous donnons sont les moyennes de mesures effectuées au cours de différentes manipulations. Elles concernent l'équilibre



La pression de vapeur du solvate augmente rapidement avec l'élévation de température. La correction de pression due à la variation de la densité du mercure est de l'ordre de 0,1 mm à 20°C, tandis qu'à 50°C, elle est légèrement supérieure à 1 mm. On ne peut donc pas la négliger car elle est supérieure à l'erreur faite sur la lecture au cathétomètre dans tout le domaine de température étudié.

Les valeurs des pressions avant et après correction sont rassemblées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Température °C	Densité du mercure	P mesurée en mm Hg	P corrigée en mm Hg
20	13,546	26,85	26,75
25	13,534	35,50	35,34
26	13,531	37,55	37,37
28	13,527	41,65	41,44
30	13,522	47,20	46,95
32	13,517	51,85	51,55
34	13,512	57,55	57,20
36	13,507	64,20	63,78
38	13,502	70,70	70,22
40	13,497	78,20	77,64
42	13,491	85,65	84,99
44	13,485	94,25	93,49
46	13,479	103,20	102,32
50	13,473	128,70	127,54

b/ Relation entre la tension de dissociation et la température.

Nous avons représenté sur la figure 14 la courbe du logarithme décimal de la pression mesurée en mm de mercure en fonction de l'inverse de la température exprimée en degrés Kelvin et indiqué pour chaque point son intervalle de confiance. Dans le domaine de température étudié, cette courbe est une droite dont le coefficient de corrélation linéaire déterminé par la méthode des moindres carrés est $r = 0,998$. L'enthalpie standard de réaction est donc constante, et la fonction $\log_{10} P$ (mm Hg) est de la forme

$$\log_{10} P \text{ (mm Hg)} = A + \frac{B}{T}$$

Les coefficients A et B sont aussi déterminés par la méthode des moindres carrés et ont respectivement pour valeur

$$A = 8,63 \pm 0,27 \quad \text{et} \quad B = -2112 \pm 83$$

soit :

$$\log_{10} P \text{ (mm Hg)} = 8,63 - \frac{2112}{T} \quad (1)$$

Les valeurs expérimentales et calculées sont rassemblées dans le tableau XII.

c/ Fonctions thermodynamiques

A partir de ces résultats nous pouvons déterminer un certain nombre de grandeurs thermodynamiques. Les enthalpies libres des réactions de dissociation de 5 MnCl_2 , 14 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont calculées d'après l'équation :

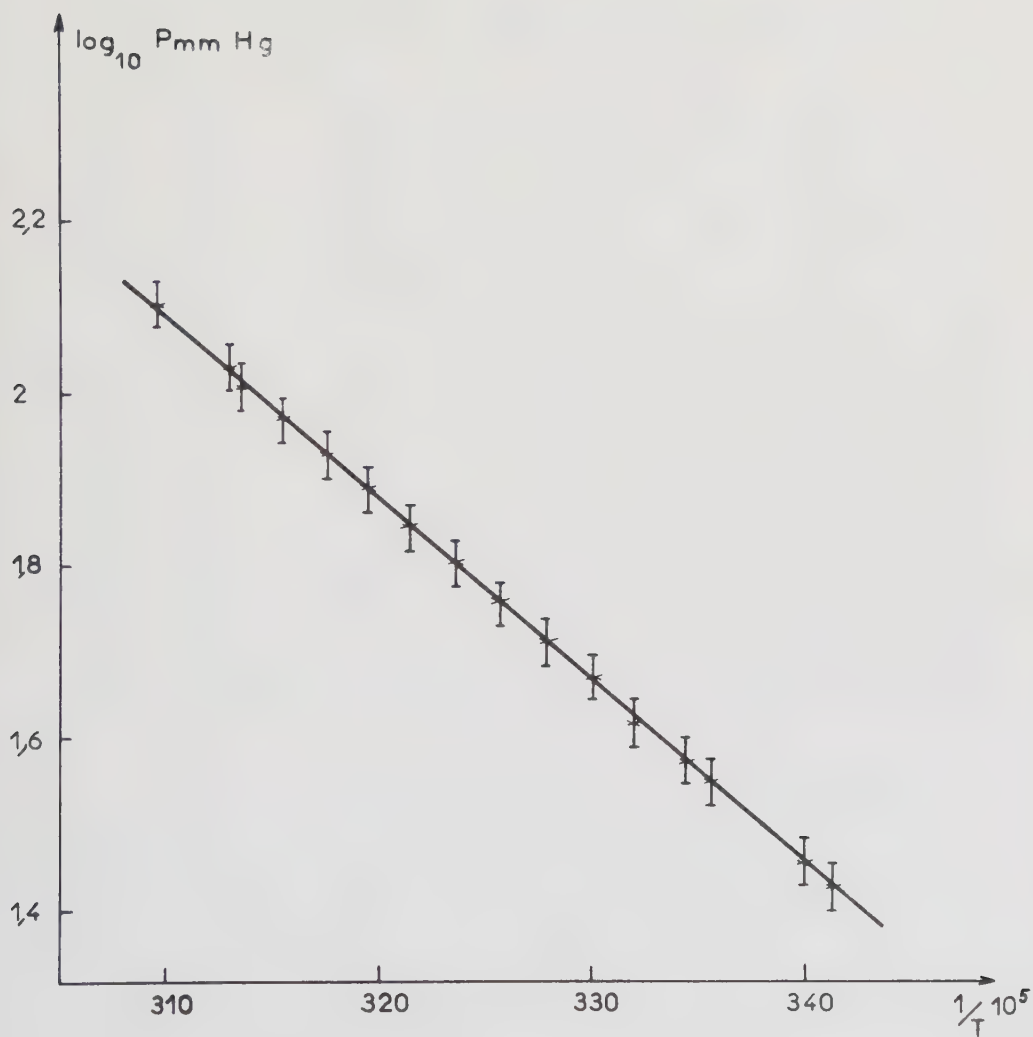


Fig.14

TABLEAU XII

Température °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	$\log_{10} P$ mm Hg expérimental	$\log_{10} P$ mm Hg calculé selon (1)
293	3413	1,427	1,429
298	3356	1,548	1,549
299	3344	1,572	1,573
301	3322	1,617	1,620
303	3300	1,671	1,666
305	3279	1,712	1,712
307	3257	1,757	1,757
309	3236	1,804	1,802
311	3214	1,846	1,846
313	3195	1,890	1,889
315	3175	1,929	1,932
317	3155	1,971	1,974
319	3135	2,010	2,016
323	3095	2,105	2,098

$$\Delta G_t^\circ = -RT \log K_p$$

$$\frac{d\Delta G_t^\circ}{\Delta G_t^\circ} = \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P \log_{10} P}$$

avec

$$dT = 0,1^\circ\text{C}$$

$$dP = 0,1 \text{ mm Hg}$$

Le tableau XIII donne les valeurs de ΔG_t° exprimées en calories par mole pour différentes températures.

TABLEAU XIII

Température °K	$\log_{10} K_p = 1,8 \log_{10} P \text{ atm.}$	ΔG_t°	$\frac{d\Delta G_t^\circ}{\Delta G_t^\circ}$
293	-2,616	3504	$3,0 \cdot 10^{-3}$
298	-2,398	3267	$2,3 \cdot 10^{-3}$
299	-2,354	3218	$2,2 \cdot 10^{-3}$
301	-2,274	3128	$2,0 \cdot 10^{-3}$
303	-2,176	3014	$1,8 \cdot 10^{-3}$
305	-2,103	2932	$1,6 \cdot 10^{-3}$
307	-2,022	2837	$1,5 \cdot 10^{-3}$
309	-1,937	2735	$1,4 \cdot 10^{-3}$
311	-1,862	2646	$1,3 \cdot 10^{-3}$
313	-1,783	2551	$1,2 \cdot 10^{-3}$
315	-1,713	2465	$1,1 \cdot 10^{-3}$
317	-1,638	2373	$1,0 \cdot 10^{-3}$
319	-1,568	2285	$1,0 \cdot 10^{-3}$
323	-1,305	2060	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Dans notre cas ΔH_r° est indépendant de la température et l'intégration de l'équation de van't Hoff conduit à :

$$\text{Log } K_p = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \text{Cte}$$

soit :

$$\Delta H_r^\circ = 1,8 \times R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{Log } \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{d\Delta H_r^\circ}{\Delta H_r^\circ} = \frac{dT(T_1^2 + T_2^2)}{T_1 T_2 (T_2 - T_1)} + \frac{dP(P_1 + P_2)}{P_1 P_2 \log_{10} \frac{P_2}{P_1}}$$

Le calcul donne : $\Delta H_r^\circ = 19,02 \text{ Kcal/mole}$.

Si nous tenons compte de la précision des mesures ($dP = 0,1 \text{ mm Hg}$ et $dT = 0,1^\circ$) l'incertitude sur ΔH_r° est de $0,26 \text{ Kcal/mole}$:

$$\Delta H_r^\circ = 19,02 \pm 0,26 \text{ Kcal/mole}$$

L'entropie standard de la réaction est calculée à partir des données suivantes :

$$\Delta G_r^\circ = 3267 \text{ cal/mole} \qquad \Delta H_r^\circ = 19020 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

Compte tenu de la précision sur les déterminations de ΔG_r° et ΔH_r° ainsi que sur la mesure de la température, l'entropie est obtenue avec une précision de $1,5 \%$

$$\Delta S_r^\circ = 52,9 \quad 0,8 \text{ cal/degré/mole}$$

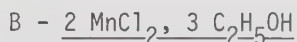
Toutes les grandeurs thermodynamiques que nous venons de calculer sont comparables aux valeurs indiquées dans la littérature pour des équilibres entre solvates analogues.

Le tableau XIV où on a exprimé ΔH_r° et ΔG_r° en Kcal/mole et ΔS_r° en cal/degré/mole rassemble quelques-unes de ces valeurs.

En réalité nos déterminations nous semblent entachées d'une erreur systématique pratiquement non évaluable due à l'impossibilité d'effectuer un dégazage de l'appareil et de l'échantillon. Le solvate étudié est en effet très instable et ne se conserve sous vide qu'à la température de l'azote liquide. Dans ces conditions le dégazage ne peut être qu'imparfait et il est probable qu'une pression gazeuse supplémentaire s'ajoute à la tension de vapeur du solvate au fur et à mesure du réchauffement de l'appareil et de la prolongation de l'expérience.

TABLEAU XIV

Equilibres	ΔH_r°	ΔG_r°	ΔS_r°	Référence
$\text{HgBr}_2, \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HgBr}_2$	11,0	1,036	33,0	(24)
$\text{CuCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$	10,76	1,22	32,0	(23)
$\text{CuCl}_2, \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2$	4,14	2,30	6,17	(23)
$\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$	23,9	3,37	69	(25)
$\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$	15,0	2,62	41,6	(25)
$\text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2$	15,5		37	(25)
$\text{CoBr}_2, 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoBr}_2, \text{H}_2\text{O}$	15,0	4,3	36	(26)
$\text{CoBr}_2, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoBr}_2$	16,0	5,2	36	(26)
$\text{MnCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$	12,4			(17)
$\text{MnCl}_2, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10,6			(17)



I.- PREPARATION ET CARACTERISATION

Lors de nos essais de préparation à différentes températures de monocristaux de $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nous avons pu isoler un solvate moins riche en éthanol. En effet la concentration à 30°C de solutions anhydres de MnCl_2 dans l'éthanol laisse déposer des cristaux en forme de plaquettes de couleur rose pâle.

Leur analyse conduit aux résultats suivants :

$2 \text{MnCl}_2, 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	% calculé : MnCl_2 : 64,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 35,5
	% trouvé : MnCl_2 : 64,7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 35,3

Le diagramme Debye-Scherrer de ce solvate a été obtenu en

utilisant la radiation K α du fer. Le tableau XV en donne les principales distances interréticulaires.

TABLEAU XV

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
1 0 0	10,53	10,52	TF	0 3 0	2,998	2,996	f
0 1 0	9,00	8,99	tf	$\bar{2}$ 1 2	2,718	2,721	m
0 0 1	7,57	7,56	F	4 $\bar{1}$ 1	2,658	2,651	mf
1 0 1	6,44	6,43	F	0 0 3	2,526	2,518	m
2 $\bar{1}$ 0	4,98	4,93	tf	4 $\bar{2}$ 0	2,471	2,463	mF
2 0 1	4,51	4,52	m	1 $\bar{1}$ $\bar{3}$	2,196	2,198	m
0 2 0		4,49		2 3 1		2,188	
0 2 $\bar{1}$	4,44	4,44	m	5 $\bar{1}$ 1	2,148	2,144	tf
1 2 0	3,902	3,895	f	0 3 2	2,089	2,084	tf
2 1 $\bar{1}$	3,773	3,778	f	0 $\bar{4}$ $\bar{1}$	2,011	2,011	mf
0 0 2		3,778		5 $\bar{3}$ 0	1,883	1,882	tf
0 2 1	3,461	3,465	mf	0 $\bar{5}$ 1	1,867	1,868	tf
0 $\bar{2}$ 2	3,395	3,388	tf	0 $\bar{5}$ 2	1,828	1,830	f
1 $\bar{2}$ $\bar{1}$		3,383		2 $\bar{5}$ 0	1,803	1,800	tf
1 2 1	3,208	3,206	mf	2 4 $\bar{3}$	1,721	1,720	m
3 $\bar{2}$ 1	3,122	3,116	mf				
1 2 $\bar{2}$	3,041	3,039	F				

II.- DECOMPOSITION THERMIQUE

Elle a été menée avec une vitesse d'élévation de la température de 40°C/heure. La courbe représentée sur la figure 15 révèle une légère absorption d'éthanol par l'échantillon au début de l'expérience. Cet excès de solvant s'évapore ensuite quand la température s'élève et le palier qu'on observe entre 40 et 60°C correspond

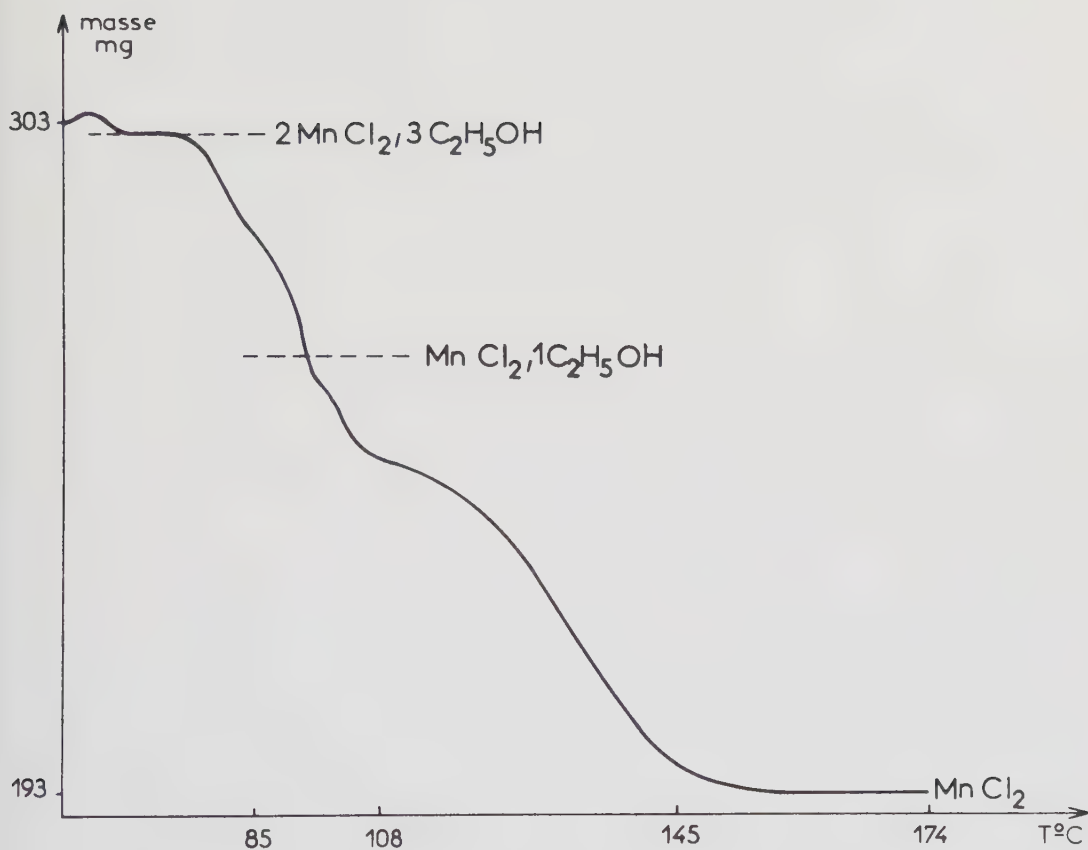


Fig.15

à 2 MnCl_2 , $3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Le thermogramme ne révèle aucun palier intermédiaire bien défini avant le stade final qui correspond à MnCl_2 . Entre 60 et 160°C existe transitoirement le solvate $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. L'analyse radiocristallographique d'échantillons obtenus par chauffage isotherme à 80 et 104°C ont permis de le caractériser, mais il est toujours accompagné du produit initial ou de MnCl_2 .

Les irrégularités qu'on observe sur la courbe peuvent s'expliquer par des variations de la vitesse de diffusion des molécules d'éthanol dues à la nature du produit de départ formé de monocristaux.

CHAPITRE V

LES SOLVATES DU CHLORURE DE MANGANESE ET DU METHANOL

Après avoir étudié les composés que forme le chlorure de manganèse avec l'éthanol, nous avons voulu voir si le méthanol donnait naissance à des solvates de même composition.

Dans le système binaire $\text{MnCl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ quatre solvates ont été décrits : $\text{MnCl}_2, x \text{CH}_3\text{OH}$ avec $x = 1, 2, 3$ et 4 (10), (17). Les auteurs indiquent pour ces composés des grandeurs thermodynamiques et quelques propriétés optiques. L'identification radiocristallographique de ces phases n'avait pas encore été faite.

Sans avoir réalisé une étude complète du diagramme binaire, nous avons retrouvé les solvates qui cristallisent avec 4, 2 et 1 molécules de méthanol.

Par leur formulation, les deux premiers composés sont comparables aux hydrates, mais par contre très différents de ceux qui se forment avec l'éthanol. $\text{MnCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$ présente un rapport solvant/soluté égal à 1 ; ce rapport se retrouve dans les systèmes $\text{MnCl}_2\text{-(CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{MnCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

I.- MnCl₂, 4 CH₃OH

Ce composé s'obtient à 15°C par concentration de la solution saturée de MnCl₂ dans le méthanol. Il forme de gros cristaux de couleur rose dont l'analyse chimique donne les résultats suivants :

MnCl ₂ , 4 CH ₃ OH	% Calculé :	MnCl ₂ :	49,60	CH ₃ OH :	50,40
	% Trouvé :	MnCl ₂ :	49,01	CH ₃ OH :	50,99

Ce solvate est particulièrement instable thermiquement puisqu'il se décompose en donnant MnCl₂, 2 CH₃OH, dès la température ambiante. Nous n'avons jamais pu le conserver assez longtemps pour en effectuer l'étude radiocristallographique.

Sa décomposition en température linéairement croissante sous courant d'azote saturé de méthanol est représentée sur la figure 16. La perte de méthanol débute dès la température ambiante. Le palier qu'on observe entre 55 et 65°C correspond à MnCl₂, 2 CH₃OH dont la décomposition mène vers 80°C au chlorure de manganèse, mono-méthanol. Enfin MnCl₂, CH₃OH est instable dès 110°C et conduit, avec une cinétique plus lente, au chlorure MnCl₂ qui est obtenu à 145°C. Ces produits intermédiaires ont été caractérisés par analyses chimique et radiocristallographique.

II.- MnCl₂, 2 CH₃OH

Ce solvate, comme nous venons de le voir, est un intermédiaire de la dégradation thermique de MnCl₂, 4 CH₃OH. On peut aussi le préparer par concentration de solutions de MnCl₂ dans le méthanol à la température de 30°C. Les cristaux se présentent sous la forme de plaquettes très fines. Leur analyse chimique donne les résultats suivants :

MnCl ₂ , 2 CH ₃ OH	% Calculé :	MnCl ₂ :	66,3	CH ₃ OH :	33,7
	% Trouvé :	MnCl ₂ :	66,8	CH ₃ OH :	33,2

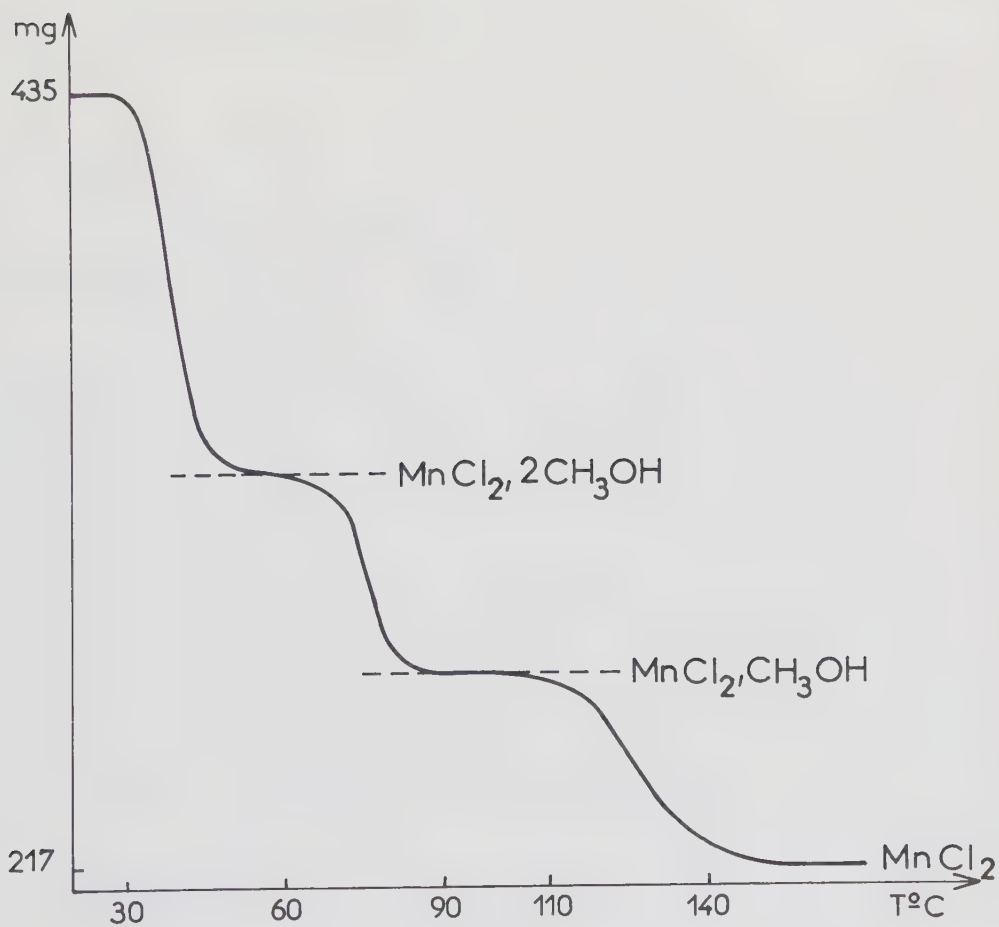


Fig.16

L'étude radiocristallographique par les méthodes de Weissenberg et de précession de Buerger révèle que les cristaux ne sont pas uniques. Elle nous a cependant permis de déterminer une maille monoclinique dont les paramètres sont :

$$a = 15,59 \text{ \AA}, b = 3,75 \text{ \AA} \text{ et } c = 11,60 \text{ \AA} \quad \beta = 94^\circ$$

Les conditions d'existence des réflexions :

$$h \ 0 \ 1 \quad l = 2n \quad 0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

sont compatibles avec le groupe spatial $P2_1/c$.

Les principales distances interréticulaires déduites du diagramme Debye-Scherrer sont rassemblées dans le tableau XVI. (p.45).

La décomposition thermique de ce solvate a été étudiée dans les mêmes conditions que celle de $MnCl_2, 4 CH_3OH$. La courbe montrant la perte de masse en fonction de la température est représentée sur la figure 17. Le produit de départ est constitué non pas par le sel pur, mais par un mélange de celui-ci et de sa solution mère dont il a été impossible de le débarrasser. Le premier palier qui débute vers $40^\circ C$ correspond à $MnCl_2, 2 CH_3OH$, après évaporation de la solution excédentaire. Ceci a été vérifié par chauffage isotherme d'un échantillon à $46^\circ C$; l'analyse et le diagramme de poudre du résidu montrent qu'il s'agit bien du solvate à deux molécules de méthanol. Le palier intermédiaire qui se situe vers $100^\circ C$ correspond à la formation de $MnCl_2, CH_3OH$. La thermolyse se termine vers $150^\circ C$ avec l'apparition du chlorure de manganèse.

III.- $MnCl_2, CH_3OH$

Le chauffage isotherme de $MnCl_2, 4 CH_3OH$ ou de $MnCl_2, 2 CH_3OH$ à la température de $85^\circ C$, sous une atmosphère saturée de méthanol, fournit $MnCl_2, CH_3OH$. Les résultats de son analyse sont :

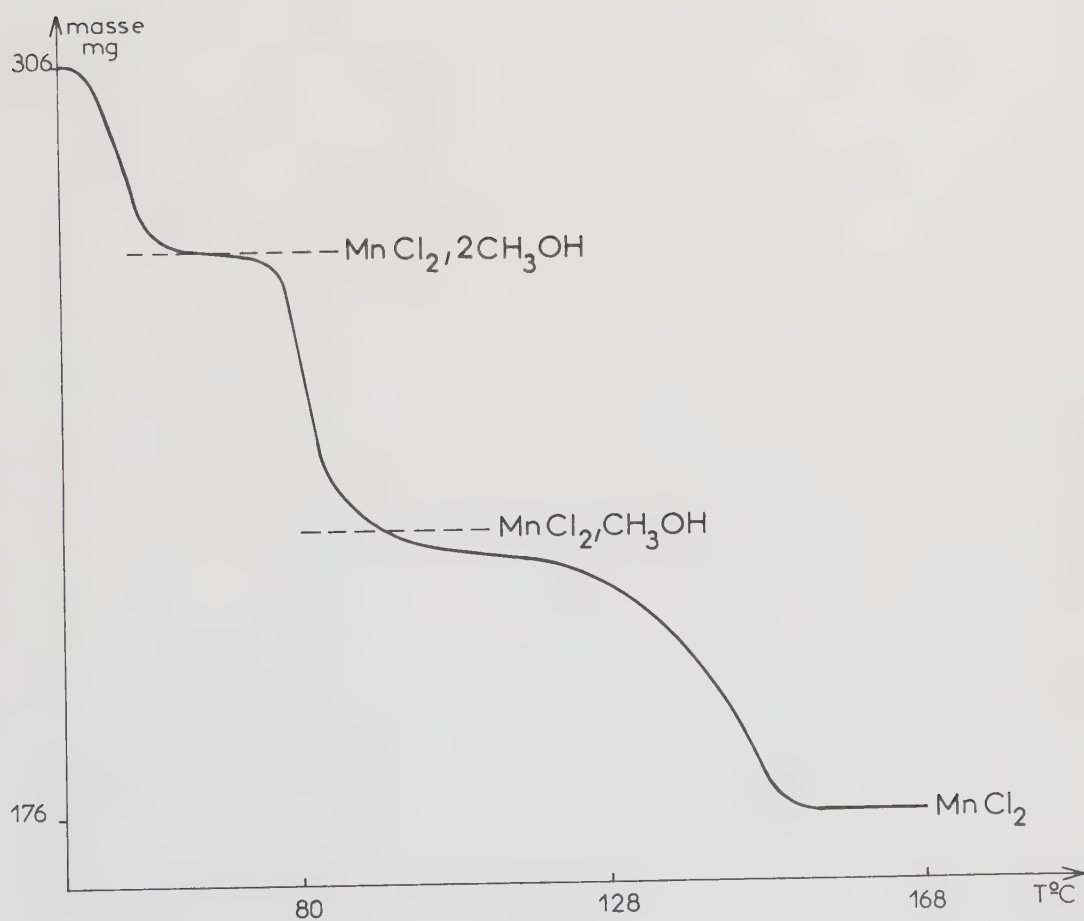


Fig.17

TABLEAU XVI

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
2 0 0	7,73	7,78	TF	5 0 4	2,046	2,048	f
0 0 2	5,75	5,78	F	$\bar{6}$ 0 4	1,998	2,001	mF
$\bar{2}$ 0 2	4,79	4,81	F	6 1 2	1,964	1,965	tf
2 0 2	4,46	4,49	mF	$\bar{1}$ 0 6		1,931	
4 0 0	3,88	3,89	f	0 0 6	1,931	1,929	tf
$\bar{4}$ 0 2	3,337	3,337	F	7 1 0		1,912	
$\bar{3}$ 0 3	3,208	3,204	tf	$\bar{7}$ 1 1	1,908	1,905	tf
$\bar{1}$ 1 2	3,101	3,108	tf	1 2 0	1,858	1,862	m
1 1 2		3,063		1 2 1	1,837	1,836	tf
3 1 0	3,053	3,040	m	$\bar{4}$ 1 5		1,801	
2 1 2	2,877	2,880	mF	5 1 4	1,799	1,798	mf
4 0 3		2,648		$\bar{5}$ 1 5		1,711	
3 1 2	2,637	2,647	mF	7 0 4	1,709	1,706	m
1 1 3		2,629		6 1 4		1,671	
6 0 0	2,589	2,593	m	1 2 3	1,671	1,671	f
$\bar{4}$ 1 2	2,494	2,494	f	$\bar{2}$ 2 3		1,659	
4 1 2		2,403		2 1 6	1,655	1,654	f
$\bar{5}$ 1 0	2,398	2,395	F	$\bar{5}$ 2 1	1,598	1,599	tf
6 0 2	2,299	2,306	tf	$\bar{2}$ 2 4	1,554	1,554	mF
$\bar{1}$ 1 4	2,281	2,285	tf	$\bar{2}$ 0 8		1,440	
$\bar{2}$ 1 4	2,236	2,231	m	4 2 4	1,440	1,440	f
2 1 4	2,165	2,165	m	4 2 6	1,292	1,291	m

MnCl ₂ , CH ₃ OH	% Calculé : MnCl ₂ : 79,7	CH ₃ OH : 20,3
	% Trouvé : MnCl ₂ : 81,3	CH ₃ OH : 18,7

Le déficit en alcool par rapport à la valeur théorique s'explique par un début de décomposition du solvate dans les conditions de l'expérience.

MnCl₂, CH₃OH est aussi caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer dont les principales distances interréticulaires sont consignées dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
mf	8,56	tf	2,938
TF	7,35	m	2,860
tf	6,61	f	2,789
f	5,69	m	2,649
tf	4,90	f	2,510
tf	4,40	f	2,454
m	4,25	tf	2,292
tf	3,80	mf	2,200
tf	3,54	f	1,858
mF	3,30	f	1,694
mF	3,03		

DEUXIEME PARTIE

INTRODUCTION

Si les structures de quelques solvates obtenus avec le méthanol avaient été déterminées pour d'autres sels comme par exemple CaCl_2 , HgCl_2 et CoCl_2 , aucun travail de ce genre n'avait été effectué avec le chlorure de manganèse.

Pour ce dernier, on ne connaissait que quelques structures de solvates obtenus avec des amines. Dans ces composés le rapport solvant/sel est généralement un nombre entier. Les valeurs 4 et 2 correspondent aussi à des structures connues pour les hydrates. Ceux-ci sont constitués d'octaèdres discrets entourant les atomes de manganèse dans le premier cas, alors que dans le second, on observe des chaînes d'octaèdres mettant en commun une arête. La cohésion de ces structures est assurée par des liaisons hydrogène entre les motifs isolés ou les chaînes infinies.

Les composés d'addition de MnCl_2 avec l'éthanol cristallisent avec un nombre de coordinats différent de ceux qu'on a signalés ci-dessus ; ils se formulent en effet : $2 \text{MnCl}_2, 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{MnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Nous avons pu préparer des monocristaux des deux premiers.

Leur étude structurale a été entreprise dans le but de préciser l'environnement du manganèse et la disposition relative des polyèdres de coordination autour de cet atome.

CHAPITRE VI

ETUDE STRUCTURALE DE $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

I.- PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux de $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont obtenus à 30°C par concentration de solutions de MnCl_2 dans l'éthanol (27). L'examen à la loupe binoculaire montre qu'en général ces cristaux ne sont pas uniques mais sont formés de plaquettes polycristallines. Par clivage nous avons réussi à avoir des échantillons convenables pour une étude aux rayons X. Pour éviter leur hydrolyse ils sont placés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann remplis de nujol puis scellés.

L'étude des diagrammes de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession montre que $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cristallise dans le système triclinique. Les paramètres sont :

$$\begin{array}{lll} a = 10,80 \text{ (2) } \text{\AA} & b = 9,57 \text{ (2) } \text{\AA} & c = 7,95 \text{ (2) } \text{\AA} \\ \alpha = 107,33^\circ \text{ (20)} & \beta = 81,37^\circ \text{ (20)} & \gamma = 102,04^\circ \text{ (20)} \\ & V = 762,6 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

La densité a été mesurée par la méthode de flottation dans un mélange de tétrachlorométhane et de tétrabromoéthane. On trouve :

$$d = 1,70 \pm 0,01,$$

en bon accord avec la densité calculée (1,698) pour deux unités formulaires par maille.

L'enregistrement de 2747 réflexions a été effectué grâce à un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 (radiation $K\alpha$ du molybdène - Filtre de zirconium). On a utilisé un balayage sur l'angle ω dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon :

$$s = a + b \operatorname{tg} \theta$$

avec $a = 120$ et $b = 69$. Le fond continu ($F_1 + F_2$) est mesuré de part et d'autre durant un temps égal au temps de mesure de la réflexion.

L'affinement de la structure a été effectué sur 1334 réflexions indépendantes pour lesquelles on a : $I > 4\sigma(I)$ avec $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2 (F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau (F_1 + F_2)]$, où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$) ; dans le cas présent $\tau = 1$.

Après avoir corrigé les intensités des facteurs de Lorentz et de polarisation, celles-ci sont mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (28). Les modules des facteurs de structure normalisés ont été calculés selon la méthode de Karle et Hauptman (29). Le tableau XVIII donne les résultats de moyennes statistiques effectuées sur les facteurs de structure normalisés (30).

Le groupe spatial déduit des résultats précédents est $P \bar{1}$, centrosymétrique.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand et col. (31) modifiée par Forsyth et col. (32) ; les valeurs utilisées sont celles de Moore (33). On a tenu compte de la dispersion anormale pour les atomes de manganèse et de chlore

$$(f'_{Cl} = 0,1 \quad if''_{Cl} = 0,2 \quad f'_{Mn} = 0,3 \quad if''_{Mn} = 0,8).$$

TABLEAU XVIII

	Expérimental	th. centro	th. non centro
$\langle E \rangle$	0,805	0,798	0,886
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,025	0,968	0,736
$ E > 3$	1,10 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	5,50 %	5,0 %	1,8 %
$ E > 1$	25,39 %	32,0 %	36,8 %

II.- DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. L'examen des projections de Patterson sur les plans (100), (010), (001), ainsi que celui de la carte de Patterson tridimensionnelle ont permis de placer les deux atomes de manganèse cristallographiquement indépendants. En respectant la coordinence 6 du manganèse, nous avons construit un modèle et placé les atomes de chlore en tenant compte des pics de Patterson.

Afin de préciser les coordonnées de ces atomes, nous avons effectué trois projections de densité électronique obtenues par synthèse de Fourier en utilisant les facteurs de structure dont la valeur était supérieure au tiers de la valeur maximale et dont le signe était nettement déterminé. La valeur du facteur $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$ est alors de 0,29.

Les atomes d'oxygène des molécules d'éthanol sont alors placés aux trois sommets inoccupés des octaèdres. Les positions des molécules d'éthanol sont déterminées approximativement grâce au programme PERVAL (34). On suppose une molécule théorique avec : $C - O = 1,47 \text{ \AA}$, $C - C = 1,54 \text{ \AA}$, $Mn - O - C = 120^\circ$ et $O - C - C = 110^\circ$.

Le programme recherche, en faisant varier l'orientation des trois molécules, des positions telles que la distance minimum de van der Waals entre atomes appartenant à des molécules différentes soit la plus grande possible (on définit une distance minimum normalisée égale au rapport entre la valeur de la distance de van der Waals mesurée et sa valeur théorique). Les distances normalisées minima obtenues sont : 0,98 - 0,94 - 0,88 et 0,82.

La solution retenue comme étant la plus probable est la première ($d_N = 0,98$). En alternant, à partir de cette hypothèse, des études de projections de Fourier et série-différence, on a précisé les positions des molécules d'éthanol ; les orientations obtenues pour celles-ci sont intermédiaires entre les résultats donnés par les deux premières solutions du programme PERVAL.

III.- AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les coordonnées relatives des différents atomes ont été tout d'abord affinées en utilisant le programme RAFMLC (35). Ce programme permet de réaliser un affinement par les moindres carrés en maintenant constantes certaines distances interatomiques. Nous avons réalisé un tel calcul en fixant les longueurs de liaisons O - C et C - C. Après trois cycles d'affinement réalisés à partir de 400 plans, on obtient $R = 0,24$. L'introduction des facteurs de température individuels et isotropes abaisse la valeur de R à 0,23 pour l'ensemble des 1334 plans.

L'affinement a été poursuivi sur ordinateur CII 10070 avec le programme SFLS (36). La fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$ avec $K = \sum |F_o| / \sum |F_c|$. Dans un premier temps, nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (37) avec les bornes suivantes : $F_1 = 6$, $F_2 = 10$, $F_3 = 70$ et $F_4 = 150$. Le passage aux facteurs anisotropes de température abaisse la valeur de R à 0,12. Un dernier affinement avec un schéma de pondération décrit par Stout et Col. (38) puis Grant et Col. (39) conduit aux valeurs finales :

$$R_1 = \Sigma |\Delta F| / \Sigma |F_o| = 0,089$$

$$R_2 = [\Sigma w(\Delta F)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0,112$$

Les paramètres de position, les facteurs anisotropes de température ainsi que leurs écarts-types sont donnés dans le tableau XIX, (p. 54).

Une série différence effectuée à partir de ces positions ne montre pas de pics supérieurs à $1e/\text{\AA}^3$ en dehors de résidus autour des positions des atomes de manganèse et de chlore.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été calculées en tenant compte de l'hybridation tétraédrique des atomes de carbone et de la configuration plane de l'atome d'oxygène prouvée par les valeurs des angles Mn - O - C voisines de 130° . Les distances O - H sont comprises entre 0,95 et 1 Å et les distances C - H entre 1,05 et 1,10 Å. On a attribué aux atomes d'hydrogène un facteur isotrope de température de $4,0 \text{\AA}^2$. Leurs coordonnées réduites sont rassemblées dans le tableau XX, (p. 55).

IV.- DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

L'arrangement tridimensionnel des atomes peut se décrire comme des chaînes parallèles et infinies d'octaèdres légèrement déformés s'étendant dans la direction $\vec{b}$. Les figures 18 et 19 montrent les projections de ces chaînes parallèlement aux axes $\vec{c}$ et $\vec{a}$.

Elles sont formées de tronçons de quatre octaèdres alignés correspondant à la formule $\text{Mn}_4\text{Cl}_8 \cdot 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, centrés sur Mn(1), Mn(2), Mn'(2) et Mn'(1). Deux tronçons voisins mettent en commun quatre atomes de chlore : Cl(1), Cl(4), Cl"(1) et Cl"(4) (figures 18 et 19). La figure 20 est une vue perspective dans laquelle les octaèdres sont idéalisés. Elle représente l'enchaînement de ces tronçons selon la direction $\vec{b}$.

Dans un tronçon il existe deux types d'atomes de manganèse. Mn(1) est entouré par quatre atomes de chlore : Cl(1), Cl(3), Cl"(1)

TABLEAU XIX

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn(1)	0,1375 (2)	0,5330 (2)	-0,1710 (3)	85 (2)	76 (2)	255 (5)	29 (2)	-37 (2)	-6 (3)
Mn(2)	0,0611 (2)	0,1740 (2)	-0,0610 (3)	102 (2)	69 (2)	251 (6)	38 (2)	-47 (2)	-8 (3)
Cl(1)	-0,0610 (3)	0,3338 (3)	-0,1618 (4)	95 (3)	75 (4)	277 (8)	24 (3)	-47 (4)	1 (4)
Cl(2)	0,1554 (3)	0,0149 (3)	0,0568 (5)	99 (3)	75 (4)	286 (9)	33 (3)	-63 (4)	1 (4)
Cl(3)	0,2539 (3)	0,3736 (3)	-0,0902 (5)	89 (3)	93 (4)	304 (10)	33 (3)	-48 (4)	21 (5)
Cl(4)	-0,0113 (3)	0,3105 (3)	0,2578 (4)	113 (4)	80 (4)	233 (9)	42 (3)	-47 (4)	-12 (4)
O(1)	0,0980 (10)	0,0800 (10)	-0,3261 (15)	150 (12)	130 (13)	261 (25)	39 (10)	-48 (13)	-30 (14)
O(2)	0,1805 (8)	0,4353 (10)	-0,4525 (12)	93 (9)	165 (13)	242 (23)	42 (9)	-14 (11)	-3 (14)
O(3)	0,2898 (9)	0,7298 (9)	-0,1446 (14)	83 (9)	92 (11)	351 (26)	0 (7)	-70 (11)	-17 (13)
C(1)	0,192 (2)	0,058 (2)	-0,467 (3)	263 (30)	214 (29)	301 (49)	60 (24)	-37 (29)	-28 (30)
C(2)	0,317 (2)	0,017 (2)	-0,442 (3)	173 (26)	326 (43)	804 (107)	106 (27)	33 (39)	-12 (52)
C(3)	0,303 (2)	0,432 (2)	-0,555 (2)	168 (19)	177 (23)	263 (40)	87 (17)	-46 (21)	-14 (24)
C(4)	0,350 (2)	0,573 (2)	-0,618 (3)	136 (19)	238 (30)	407 (55)	29 (19)	-22 (24)	34 (33)
C(5)	0,424 (3)	0,749 (3)	-0,123 (5)	309 (40)	148 (30)	1166 (151)	-20 (27)	-270 (60)	75 (53)
C(6)	0,456 (4)	0,817 (4)	0,067 (5)	524 (74)	467 (73)	648 (121)	173 (61)	163 (72)	104 (74)

Remarque : Les valeurs des β_{ij} sont multipliées par 10^4 .

TABLEAU XX

Atome	x	y	z
H(1)1	0,030	-0,055	-0,350
H(1)2	0,152	-0,032	-0,576
H(1)3	0,192	0,162	-0,496
H(1)4	0,370	-0,020	-0,570
H(1)5	0,290	-0,080	-0,390
H(1)6	0,380	0,110	-0,360
H(2)1	0,105	0,395	-0,520
H(2)2	0,290	0,340	-0,670
H(2)3	0,370	0,410	-0,480
H(2)4	0,455	0,595	-0,630
H(2)5	0,315	0,665	-0,520
H(2)6	0,310	0,560	-0,740
H(3)1	0,260	0,820	-0,130
H(3)2	0,480	0,815	-0,205
H(3)3	0,450	0,640	-0,165
H(3)4	0,515	0,745	0,095
H(3)5	0,370	0,815	0,150
H(3)6	0,510	0,930	0,085

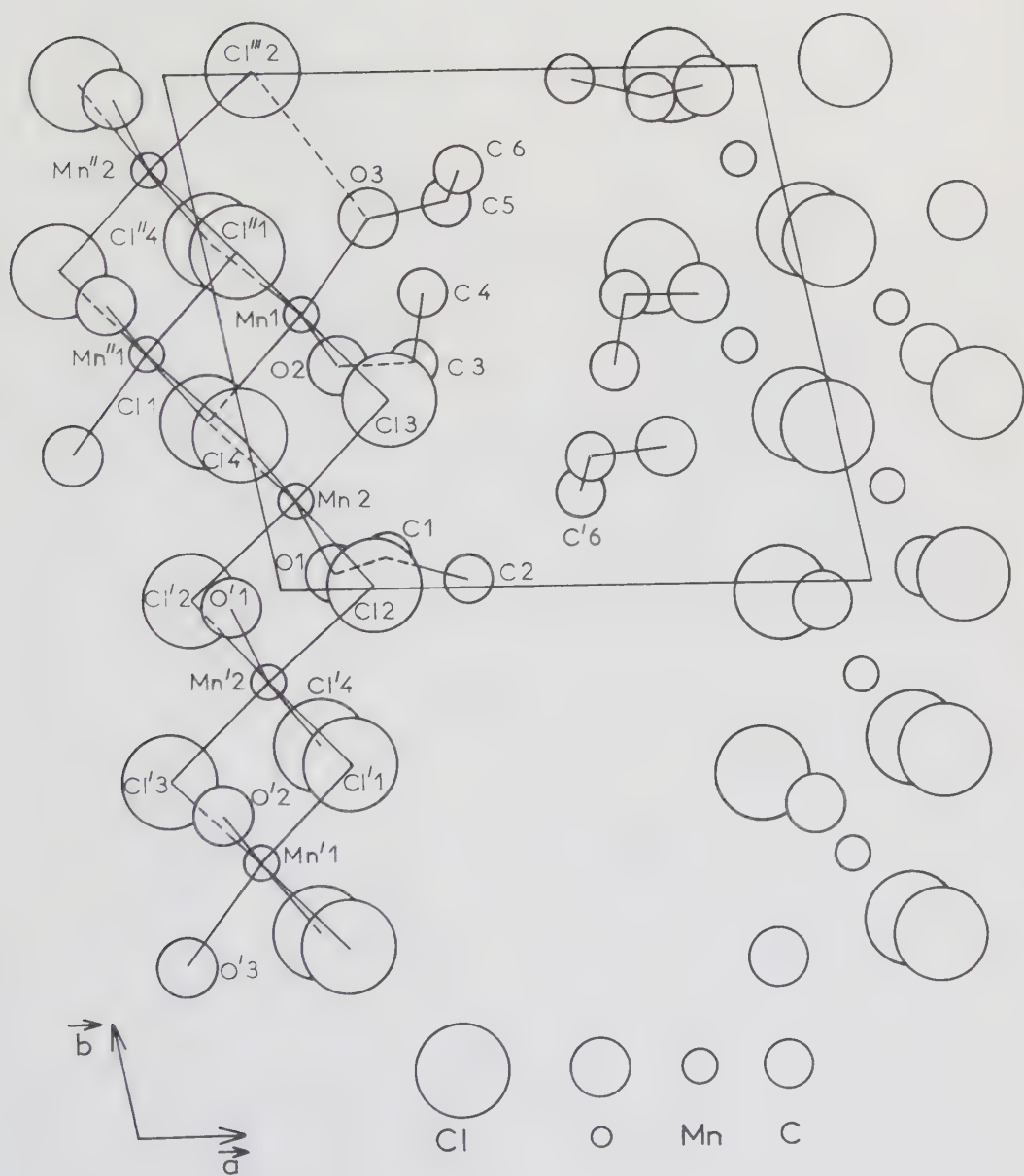


Fig.18



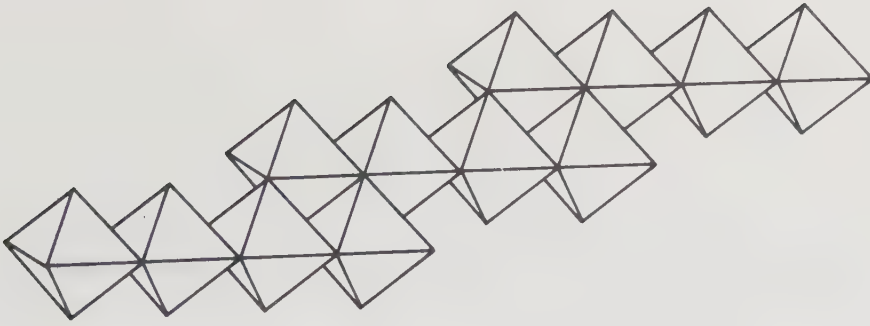


Fig. 20

Cl''(4) et deux molécules d'éthanol en position cis. Les atomes O(2) et O(3) assurent la liaison de ces molécules avec le manganèse. Mn(2) est entouré par cinq atomes de chlore : Cl(1), Cl(3), Cl(2), Cl'(2), Cl(4) et une molécule d'éthanol, l'atome O(1) assurant la liaison. La figure 21 est une représentation schématique de l'environnement des deux types d'atomes de manganèse.

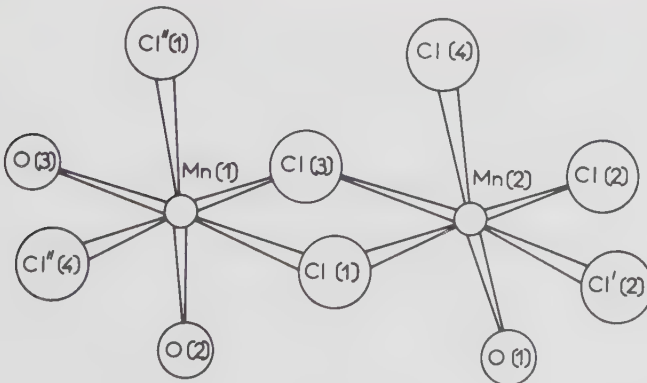


Fig. 21

Les atomes de chlore sont également de deux types : Cl(1) est lié à trois atomes de manganèse alors que Cl(2), Cl(3) et Cl(4) sont communs à deux atomes de manganèse.

Les valeurs des distances Mn-Cl et Mn-O, ainsi que celles des angles Cl - Mn - Cl, Cl - Mn - O et O - Mn - O correspondant aux deux types d'octaèdres, figurent respectivement dans les tableaux XXI et XXII.

Deux distances : Mn(1)-Cl"(1) (2,66 Å) et Mn(2)-Cl'(2) (2,64 Å) sont notablement plus longues que les autres distances manganèse-chlore. Ceci peut s'expliquer par le fait que Cl"(1) assure la liaison entre deux tronçons, et Cl'(2) à l'intérieur d'un même tronçon, relie les deux motifs symétriques. Il semble donc que l'entité chimique élémentaire soit bien $2 \text{ MnCl}_{2,3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

La distance moyenne Mn-Cl calculée à partir des données du tableau XXI est de 2,55 Å. Elle est en bon accord avec la distance moyenne trouvée dans $\text{MnCl}_{2,2} \text{ H}_2\text{O}$: 2,55 Å (7) et dans $\text{MnCl}_{2,4} \text{ H}_2\text{O}$: 2,49 Å (6). La distance moyenne Mn-O : 2,18 Å est comparable à celles trouvées dans les hydrates précédents, respectivement 2,15 et 2,20 Å.

Les valeurs des angles Mn - O - C (tableau XXIII) sont voisines de 130° , ce qui conduit à admettre pour l'atome d'oxygène une configuration plane et une hybridation de type sp^2 . Les distances O - C, C - C et les angles O - C - C (tableau XXIII) sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature : 1,45 Å pour O - C, 1,54 Å pour C - C et $109,47^\circ$ pour l'angle de valence du carbone.

Dans sa forme "non liée", la molécule d'éthanol est plane et la liaison C - C se trouve dans le plan H - O - C. On constate dans le cas présent une déformation de cette molécule. Elle a été mise en évidence en calculant les angles des liaisons C - C avec les plans Mn - O - C qui contiennent l'atome d'hydrogène du radical OH.

TABLEAU XXI

Mn(1) - Cl(1)	2,562 (3)	Mn(2) - Cl(1)	2,569 (4)
- Cl"(1)	2,660 (3)	- Cl(2)	2,452 (4)
- Cl(3)	2,438 (4)	- Cl'(2)	2,642 (3)
- Cl"(4)	2,515 (4)	- Cl(3)	2,549 (3)
- O(2)	2,172 (8)	- Cl(4)	2,569 (3)
- O(3)	2,209 (8)	- O(1)	2,178 (10)
Cl(1) - Cl"(1)	3,586	Cl(1) - Cl(2)	5,029
- Cl(3)	3,457 (4)	- Cl'(2)	3,584
- Cl"(4)	3,610	- Cl(3)	3,457 (4)
- O(2)	3,399 (9)	- Cl(4)	3,535 (4)
- O(3)	4,755 (8)	- O(1)	3,500 (10)
Cl(3) - Cl"(1)	3,745	Cl(2) - Cl'(2)	3,537
- Cl"(4)	4,952	- Cl(3)	3,842 (4)
- O(2)	3,341 (11)	- Cl(4)	3,516 (4)
- O(3)	3,498 (10)	- O(1)	3,245 (13)
O(2) - Cl"(1)	4,821	Cl(3) - Cl'(2)	5,184
- Cl"(4)	3,227	- Cl(4)	3,757 (4)
- O(3)	3,272 (11)	- O(1)	3,482 (8)
O(3) - Cl"(1)	3,294	Cl(4) - Cl'(2)	3,587
- Cl"(4)	3,183	- O(1)	4,733 (10)
Cl"(1) - Cl"(4)	3,533	O(1) - Cl'(2)	3,249
Mn(1) - Mn(2)	3,691 (2)		

TABLEAU XXII

Cl(1) - Mn(1) - Cl'(1)	86,71 (10)	Cl(1) - Mn(2) - Cl(2)	173,48 (11)
- Cl(3)	87,43 (10)	- Cl'(2)	86,91 (10)
- Cl''(4)	90,63 (10)	- Cl(3)	84,95 (10)
- O(2)	91,39 (22)	- Cl(4)	86,94 (10)
- O(3)	170,36 (24)	- O(1)	94,63 (25)
Cl''(1) - Mn(1) - Cl(3)	94,45 (11)	Cl(2) - Mn(2) - Cl'(2)	87,89 (11)
- Cl''(4)	86,11 (10)	- Cl(3)	100,36 (11)
- O(2)	172,49 (22)	- Cl(4)	88,86 (10)
- O(3)	84,67 (23)	- O(1)	88,76 (27)
Cl(3) - Mn(1) - Cl''(4)	177,94 (12)	Cl'(2) - Mn(2) - Cl(3)	171,63 (11)
- O(2)	92,72 (23)	- Cl(4)	87,02 (10)
- O(3)	97,53 (25)	- O(1)	84,18 (25)
Cl''(4) - Mn(1) - O(2)	86,64 (23)	Cl(3) - Mn(2) - Cl(4)	94,47 (10)
- O(3)	84,49 (24)	- O(1)	94,53 (26)
O(2) - Mn(1) - O(3)	96,61 (35)	Cl(4) - Mn(2) - O(1)	170,97 (26)
Mn(1) - Cl(1) - Mn(2)	92,30 (10)	Mn(2) - Cl(1) - Mn''(1)	91,40 (9)
Mn(1) - Cl(1) - Mn''(1)	93,10 (10)		

TABLEAU XXIII

O(1) - C(1)	1,44	(2)
O(2) - C(3)	1,44	(2)
O(3) - C(5)	1,46	(2)
C(1) - C(2)	1,54	(3)
C(3) - C(4)	1,54	(3)
C(5) - C(6)	1,52	(3)
Mn(1) - O(2) - C(3)	128,9	(4)
O(2) - C(3) - C(4)	112,0	(10)
Mn(1) - O(3) - C(5)	131,3	(6)
O(3) - C(5) - C(6)	114,8	(20)
Mn(2) - O(1) - C(1)	129,1	(6)
O(1) - C(1) - C(2)	108,5	(5)

Les résultats obtenus sont les suivants :

Plan	Liaison	Angle
Mn(2) - O(1) - C(1)	C(1) - C(2)	71°
Mn(1) - O(2) - C(3)	C(3) - C(4)	67,5°
Mn(1) - O(3) - C(5)	C(5) - C(6)	64°

La valeur moyenne de l'angle (67,5°) indique une déformation relativement importante des molécules C_2H_5OH dans ce solvate.

V.- EXISTENCE DE LIAISONS HYDROGENE

A l'intérieur d'une même chaîne, la liaison entre deux tronçons d'octaèdres est assurée par quatre atomes de chlore. On peut en outre mettre en évidence une liaison hydrogène entre le radical OH de la troisième molécule d'éthanol et Cl'''(2) (figure 18). En effet les distances O(3) - Cl'''(2) (3,23 Å), H(3)1 - Cl'''(2) (2,38 Å) et l'angle O(3) - H(3)1 - Cl'''(2) (150°) sont comparables aux valeurs moyennes trouvées par Baur (40) dans son étude de $MnCl_{2,4}H_2O$; distances moyennes : O - Cl = 3,18 Å ; H - Cl = 2,29 Å angles O - H - Cl compris entre 150° et 177°.

Entre deux chaînes parallèles contenues dans le plan (100) existe une deuxième liaison hydrogène. Celle-ci intervient entre le radical OH de la deuxième molécule d'éthanol et Cl'''(4) (fig. 19). En effet les distances O(2) - Cl'''(4) (3,13 Å), H(2)1 - Cl'''(4) (2,18 Å) et l'angle O(2) - H(2)1 - Cl'''(4) (161°) sont voisins de ceux décrits précédemment. L'association de ces chaînes par des liaisons hydrogène forme des feuillets dans le plan (100). Il n'existe entre ceux-ci, selon la direction $\vec{a}$ que des interactions de van der Waals. La distance la plus courte est C'(6) - C(2) : 3,88 Å (fig. 18) ; elle est très voisine de la somme des rayons de van der Waals théorique des deux groupements méthyle (3,90 Å). Toutes les autres distances inter-feuillets sont supérieures à 3,95 Å.

Les forces de cohésion dans le cristal sont donc très faibles, ce qui explique l'instabilité du solvate, même à 20°C.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans l'annexe I.

CHAPITRE VII

ETUDE STRUCTURALE DE $5 \text{ MnCl}_{2,14} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

I.- PARTIE EXPERIMENTALE

Les monocristaux de $5 \text{ MnCl}_{2,14} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont obtenus par évaporation lente d'une solution de chlorure de manganèse dans l'éthanol anhydre à 20°C. Ces cristaux sont très sensibles à la vapeur d'eau et s'effleurissent en atmosphère sèche ; on les manipule dans du nujol. Ils se présentent sous forme de prismes qui, à l'examen aux rayons X, se révèlent être des cristaux uniques.

L'étude des diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger fait apparaître une maille triclinique dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 10,68 (4), & b &= 10,58 (4), & c &= 16,73 (6) \text{ \AA} \\ \alpha &= 62,30^\circ (20), & \beta &= 107,00^\circ (20), & \gamma &= 109,20^\circ (20) \\ V &= 1552 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La densité, mesurée par la méthode de flottation dans un mélange de tétrachlorométhane et de nujol, est : $d = 1,35 \pm 0,02$; elle est en bon accord avec la densité calculée, $d = 1,36$, pour un contenu de maille $5 \text{ MnCl}_{2,14} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

L'enregistrement des pics de diffraction a été effectué sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 (radiation $K\alpha$ du molybdène -monochromateur de graphite). On a utilisé un balayage selon ω d'amplitude $s = a + b \tan \theta$, avec $a = 160$ et $b = 30$. Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction pendant un temps égal au temps de balayage. On a enregistré 2886 réflexions indépendantes pour lesquelles $I > \sigma(I)$. L'affinement de la structure a été effectué à partir de 2302 plans indépendants tels que $I > 4\sigma(I)$.

Les intensités des pics de diffraction ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation selon :

$$(L_p)^{-1} = \frac{\sin 2\theta}{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta}$$

où θ_M représente l'angle du faisceau incident avec le monochromateur. Les valeurs obtenues sont alors mises à l'échelle absolue grâce à la méthode de Wilson (28). La valeur du coefficient moyen d'agitation thermique isotrope pour l'ensemble de la maille est $B_m = 4,52 \text{ \AA}^2$.

Les calculs statistiques effectués sur les modules des facteurs de structure normalisés donnent des résultats consignés dans le tableau XXIV.

Ceux-ci mettent en évidence la centrosymétrie probable du groupe spatial. Le groupe $P\bar{1}$ a été confirmé par l'étude structurale.

TABLEAU XXIV

	Expérimental	th. centro	th. non centro
$\langle E \rangle$	0,810	0,798	0,886
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^2-1 \rangle$	0,869	0,968	0,736
$ E > 3$	0,24 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	3,39 %	5,0 %	1,8 %
$ E > 1$	30,29 %	32,0 %	36,8 %

II.- DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les signes des facteurs de structure ont été déterminés par la méthode de la formule de la tangente (41), en appliquant le programme Multan élaboré par Germain et col. (42).

Une série de Fourier obtenue à partir des facteurs de structure normalisés affectés des phases déterminées par Multan, a permis de placer les atomes de manganèse et de chlore. Un premier affinement des coordonnées de ces atomes conduit à un facteur $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,33$. Les sept atomes d'oxygène apparaissent alors sur une série différence et après un nouvel affinement la valeur de R est de 0,26. Une seconde série différence a permis de placer tous les atomes de carbone et l'introduction pour tous les atomes d'un facteur de température isotrope conduit à une valeur de $R = 0,17$. Enfin, un dernier affinement effectué en tenant compte des facteurs de température anisotropes donne les valeurs finales : $R = 0,054$ et $R_p = 0,075$ avec $R_p = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. Ces valeurs ont été obtenues en fixant les positions des atomes de carbone.

Un calcul de la fonction différence de la densité électronique effectué en enlevant la contribution de tous les atomes ainsi placés ne donne pas de valeurs résiduelles supérieures à

0,4 e/Å³.

Les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont consignés dans le tableau XXV (cf. page 67).

Les coordonnées des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène ont été calculées en attribuant à ces derniers une configuration plane justifiée par les valeurs des angles Mn - O - C voisines de 130°. Leurs coordonnées réduites sont rassemblées dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Atome	x	y	z
H(1)	0,070	-0,325	0,453
H(2)	0,084	0,200	0,335
H(3)	-0,280	0,008	0,560
H(4)	-0,165	-0,425	0,358
H(5)	-0,263	0,058	0,277
H(6)	0,190	0,127	0,110
H(7)	-0,180	0,060	0,056

III.- DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Les figures 22 et 23 sont les projections de la structure respectivement sur le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$) parallèlement à $\vec{a}$ et sur le plan ($\vec{a}$, $\vec{c}$) parallèlement à $\vec{b}$.

Les trois atomes de manganèse indépendants : Mn(1), Mn(2) et Mn(3) se trouvent au centre d'octaèdres formés par des atomes de chlore et des atomes d'oxygène. Le nombre respectif de ceux-ci est différent selon l'atome de manganèse considéré. L'atome Mn(1) placé à l'origine de la maille est entouré par 4 atomes d'oxygène (O(6), O(7), O'(6) et O'(7)) et 2 atomes de chlore (Cl(1) et

Atome	x	y	z	i ₁₁	i ₂₂	i ₃₃	i ₁₂	i ₁₃	i ₂₃
Mn1	0,0	0,0	0,0	181 (3)	224 (3)	34 (1)	79 (2)	8 (1)	-52 (1)
Mn2	-0,0361 (1)	-0,1369 (1)	0,2865 (1)	171 (2)	145 (2)	32 (1)	54 (1)	13 (1)	-34 (1)
Mn3	-0,1281 (1)	0,1166 (1)	0,4244 (1)	174 (2)	126 (2)	29 (1)	51 (1)	14 (1)	-28 (1)
Cl1	-0,0053 (2)	-0,1875 (2)	0,1616 (1)	232 (3)	199 (3)	37 (1)	86 (3)	16 (1)	-49 (1)
Cl2	-0,1987 (2)	0,0176 (2)	0,1387 (1)	243 (4)	214 (3)	33 (1)	129 (3)	7 (1)	-40 (1)
Cl3	0,1628 (2)	0,0762 (2)	0,2691 (1)	198 (3)	188 (3)	39 (1)	18 (2)	30 (1)	-43 (1)
Cl4	-0,0602 (2)	-0,1098 (2)	0,4371 (1)	168 (3)	123 (2)	30 (1)	47 (2)	13 (1)	-32 (1)
Cl5	-0,1808 (2)	0,3350 (2)	0,4083 (1)	271 (4)	162 (3)	46 (1)	114 (3)	2 (1)	-41 (1)
O 1	0,0809 (5)	-0,2914 (6)	0,3902 (3)	215 (3)	221 (9)	49 (3)	124 (7)	-5 (4)	-54 (4)
O 2	0,0054 (5)	0,2372 (5)	0,3224 (3)	233 (9)	143 (7)	33 (3)	56 (6)	36 (3)	-15 (3)
O 3	-0,2618 (5)	-0,0314 (5)	0,5237 (3)	169 (7)	153 (7)	56 (3)	1 (6)	31 (3)	-42 (4)
O 4	-0,1975 (5)	-0,3339 (5)	0,3223 (4)	181 (8)	153 (8)	72 (4)	41 (6)	16 (4)	-45 (4)
O 5	-0,2900 (5)	0,0821 (6)	0,3180 (3)	185 (8)	265 (10)	50 (3)	110 (7)	-15 (4)	-76 (5)
O 6	0,1197 (7)	0,1610 (6)	0,0582 (4)	299 (11)	210 (9)	42 (3)	56 (8)	22 (4)	-51 (4)
O 7	-0,1766 (6)	0,0545 (8)	0,0013 (4)	214 (9)	432 (16)	48 (3)	169 (10)	-3 (4)	-79 (6)
C 1	0,183	-0,333	0,375	758 (52)	1026 (70)	84 (9)	695 (54)	-120 (17)	-223 (22)
C 2	0,233	-0,450	0,450	766 (71)	2329 (216)	894 (92)	971 (110)	-516 (68)	-1306 (135)
C 3	-0,006	0,368	0,239	318 (18)	160 (13)	72 (6)	71 (12)	71 (8)	-2 (6)
C 4	0,129	0,461	0,210	366 (23)	202 (16)	96 (8)	34 (15)	94 (11)	-33 (8)
C 5	-0,352	-0,167	0,520	429 (33)	644 (47)	106 (11)	-189 (32)	78 (14)	-111 (18)
C 6	-0,440	-0,250	0,590	533 (45)	606 (52)	190 (19)	-214 (41)	85 (23)	-147 (26)
C 7	-0,342	-0,355	0,304	267 (23)	176 (18)	268 (20)	27 (16)	-3 (16)	-38 (15)
C 8	-0,392	-0,393	0,222	441 (39)	465 (46)	349 (33)	136 (36)	-185 (30)	-102 (30)
C 9	-0,417	0,117	0,285	332 (21)	487 (31)	86 (8)	204 (21)	-11 (9)	-129 (13)
Cl0	-0,418	0,250	0,197	757 (60)	860 (68)	163 (17)	578 (57)	-104 (26)	-181 (29)
Cl1	0,129	0,315	0,018	803 (55)	282 (26)	81 (9)	12 (29)	-26 (17)	-69 (12)
Cl2	0,268	0,400	0,035	1073 (86)	360 (37)	220 (23)	-66 (45)	273 (38)	-83 (23)
Cl3	-0,300	0,057	-0,063	348 (25)	967 (59)	76 (8)	411 (34)	-26 (10)	-147 (18)
Cl4	-0,363	0,171	-0,071	646 (59)	1022 (90)	188 (19)	516 (62)	128 (27)	106 (33)

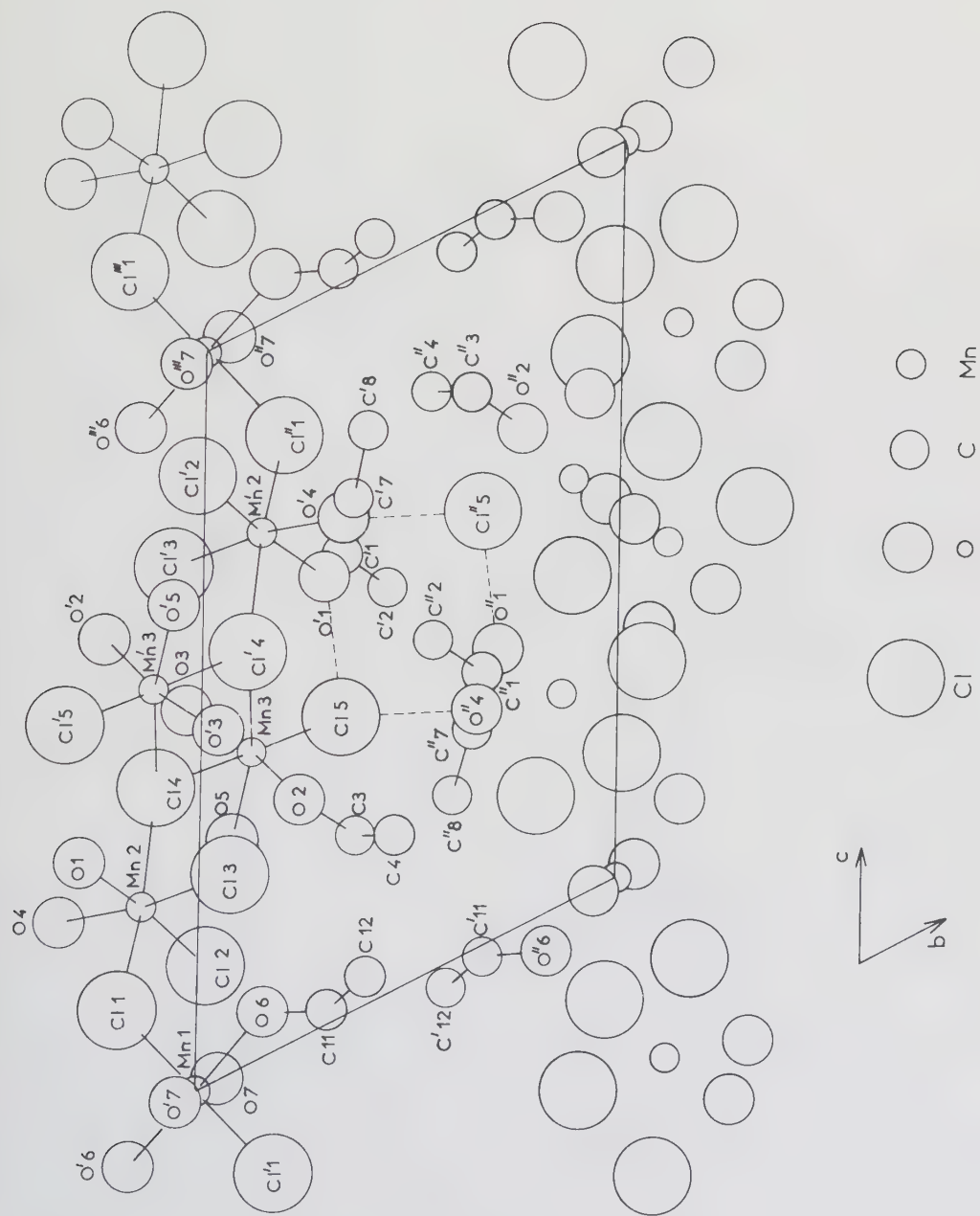


Fig. 22

Cl'(1)). L'environnement de l'atome Mn(2) est formé par 4 atomes de chlore (Cl(1), Cl(2), Cl(3) et Cl(4)) et 2 atomes d'oxygène (O(1) et O(4)). Enfin, Mn(3) se trouve au centre d'un octaèdre constitué par 3 atomes de chlore (Cl(4), Cl'(4) et Cl(5)) et 3 atomes d'oxygène (O(2), O(3) et O(5)). Ces trois octaèdres ont deux à deux un sommet commun et la répétition de ce motif par le centre de symétrie forme des chaînes parallèles à la direction $\vec{c}$ dont la figure 24 représente une vue en perspective.

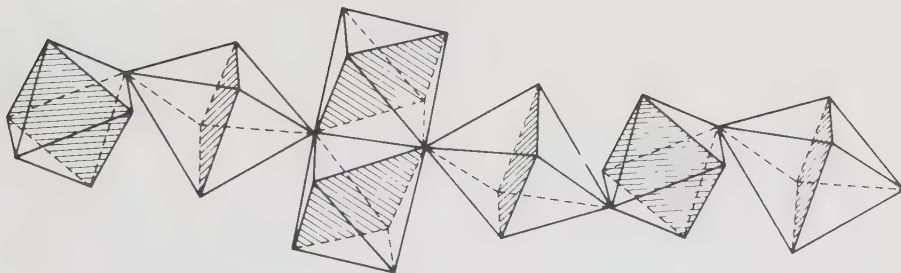


Fig. 24

On remarque que les octaèdres entourant Mn(3) et Mn'(3), qui se correspondent par le centre de symétrie, ont une arête commune formée par Cl(4) et Cl'(4). Ces 2 atomes de chlore sont donc liés à 3 atomes de manganèse : Cl(4) aux atomes Mn(2), Mn(3) et Mn'(3) et Cl'(4) à Mn(3), Mn'(3) et Mn'(2).

Les autres atomes de chlore ont un environnement différent de Cl(4). Alors que Cl(1) est lié à 2 manganèse (Mn(1) et Mn(2)), les atomes Cl(2), Cl(3) et Cl(5) n'échangent de liaison qu'avec

un seul atome de manganèse, respectivement Mn(2) pour les deux premiers et Mn(3) pour le troisième.

Les tableaux XXVII et XXVIII donnent respectivement les principales distances interatomiques et les angles observés dans les trois octaèdres indépendants. (p. 70 et 71).

On peut remarquer que l'atome Cl(1), lié à deux atomes de manganèse, forme avec ceux-ci un angle voisin de 120° . Cette valeur se retrouve pour les angles Mn(2) - Cl(4) - Mn(3) et Mn(2) - Cl(4) - Mn'(3) alors que l'angle Mn(3) - Cl(4) - Mn'(3) est proche de 90° . Ces résultats différencient cette structure des précédentes où les angles de valence des atomes de chlore liés à deux ou trois atomes de manganèse sont tous voisins de 90° .

Les distances Mn-O sont toutes comprises entre 2,15 et 2,21 Å. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles qui sont signalées dans la littérature :

distance moyenne Mn-O (Å)

MnCl ₂ , 2 H ₂ O	(7)	2,150
MnCl ₂ , 4 H ₂ O	(6)	2,206
2 MnCl ₂ , 3 C ₂ H ₅ OH	(43)	2,19

On a rassemblé dans le tableau XXIX les distances Mn-Cl connues, en les différenciant selon le nombre d'atomes de manganèse liés à un atome de chlore (cf. p. 72).

Le tableau XXX rassemble les distances et les angles de valence relatifs aux sept molécules d'éthanol indépendantes. Les positions des atomes de carbone ont été déterminées par série différence. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique de ces atomes conduit à des distances O-C et surtout C-C parfois très différentes des valeurs habituellement observées pour la molécule d'éthanol. Si l'on fixe les positions de ces atomes, la valeur des facteurs d'agitation thermique n'est pas plus importante que dans le cas précédent, aussi a-t-on choisi cette solution. La difficulté d'affiner les positions des atomes de carbone et les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique peuvent s'expli-

TABLEAU XXVII

Mn(1)-Cl(1)	2,508 (1) Å	Mn(3)-Cl(4)	2,628 (2) Å
O(6)	2,206 (6)	Cl'(4)	2,577
O(7)	2,157 (8)	Cl(5)	2,434 (3)
Cl(1)-O(6)	3,249 (5)	O(2)	2,187 (5)
O'(6)	3,429	O(3)	2,180 (5)
O(7)	3,309 (6)	O(5)	2,165 (5)
O'(7)	3,307	Cl(4)-Cl'(4)	3,536
O(6)-O(7)	3,014 (8)	O(2)	3,194 (4)
O'(7)	3,155	O(3)	3,402 (7)
Mn(2)-Cl(1)	2,516 (3)	O(5)	3,287 (6)
Cl(2)	2,470 (2)	Cl'(4)-O(2)	3,532
Cl(3)	2,506 (2)	O(3)	3,272
Cl(4)	2,758 (2)	Cl(5)	3,665
O(1)	2,166 (5)	O(5)-O(2)	3,038 (7)
O(4)	2,181 (4)	O(3)	3,030 (7)
Cl(1)-Cl(2)	3,691 (4)	Cl(5)-O(2)	3,395 (7)
Cl(3)	3,706 (4)	O(3)	3,365 (4)
O(1)	3,376 (5)	O(5)	3,388 (7)
O(4)	3,335 (6)	Mn(1)-Mn(2)	4,418 (2)
Cl(4)-Cl(2)	3,716 (4)	Mn(2)-Mn(3)	4,727 (2)
Cl(3)	3,626 (4)	Mn(3)-Mn'(3)	3,821
O(1)	3,256 (8)	Mn(2)-Mn'(3)	4,723
O(4)	3,431 (6)		
Cl(2)-Cl(3)	3,644 (3)		
O(4)	3,306 (5)		
O(1)-Cl(3)	3,388 (5)		
O(4)	2,822 (7)		

TABLEAU XXVIII

Cl(1)-Mn(1)-O(6)	86,9° (2)	Cl(4)-Mn(3)-Cl'(4)	85,5°
O(7)	90,0 (2)	Cl(5)	176,9 (1)
O'(6)	93,1	O(2)	82,6 (1)
O'(7)	89,8	O(3)	89,6 (1)
O(6)-Mn(1)-O(7)	87,4 (3)	Cl'(4)-Mn(3)-Cl(5)	94,0
O'(7)	92,4	O(2)	95,3
Cl(1)-Mn(2)-Cl(2)	95,5 (1)	O(3)	86,5
Cl(3)	95,1 (1)	O(5)	170,2
Cl(4)	173,6 (1)	Cl(5)-Mn(3)-O(2)	94,4 (1)
O(1)	92,0 (2)	O(3)	93,5 (1)
O(4)	90,2 (2)	O(5)	94,7 (2)
Cl(2)-Mn(2)-Cl(3)	94,2 (1)	O(2)-Mn(3)-O(3)	171,7 (2)
Cl(4)	90,4 (1)	O(5)	88,5 (2)
O(1)	169,4 (2)	O(3)-Mn(3)-O(5)	88,4 (2)
O(4)	91,5 (2)	Mn(1)-Cl(1)-Mn(2)	123,13 (05)
Cl(3)-Mn(2)-Cl(4)	86,9 (1)	Mn(2)-Cl(4)-Mn(3)	122,70 (04)
O(1)	92,7 (2)	Mn'(3)	124,49
O(4)	171,9 (2)	Mn(3)-C (4)-Mn'(3)	94,45
Cl(4)-Mn(2)-O(1)	81,8 (1)		
O(4)	87,2 (1)		
O(1)-Mn(2)-O(4)	80,9 (2)		

TABLEAU XXIX

Nombre d'atomes liés à un Cl	1	2	3
MnCl_2			2,545
$\text{MnCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$		2,59 2,52	
$\text{MnCl}_2, 2 \text{ N}_2\text{H}_4$		2,570	
$\text{MnCl}_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$	2,47 2,50		
$2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$		2,44 2,55 2,45 2,64 2,57 2,52	2,66 2,57 2,56
$5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,47 2,51 2,43	2,51 2,52	2,76 2,63 2,58
Moyenne pour l'ensemble	2,48	2,54	2,60

TABLEAU XXX

O(1)-C(1)	1,43 Å	Mn(2)-O(1)-C(1)	125,4°
C(1)-C(2)	1,41	O(1)-C(1)-C(2)	115,3
O(2)-C(3)	1,45	Mn(3)-O(2)-C(3)	128,5
C(3)-C(4)	1,52	O(2)-C(3)-C(4)	113,2
O(3)-C(5)	1,46	Mn(2)-O(3)-C(5)	122,9
C(5)-C(6)	1,47	O(3)-C(5)-C(6)	115,5
O(4)-C(7)	1,45	Mn(2)-O(4)-C(7)	131,9
C(7)-C(8)	1,51	O(4)-C(7)-C(8)	106,6
O(5)-C(9)	1,41	Mn(3)-O(5)-C(9)	132,1
C(9)-C(10)	1,49	O(5)-C(9)-C(10)	111,8
O(6)-C(11)	1,43	Mn(1)-O(6)-C(11)	127,9
C(11)-C(12)	1,49	O(6)-C(11)-C(12)	112,6
O(7)-C(13)	1,44	Mn(1)-O(7)-C(13)	127,2
C(13)-C(14)	1,50	O(7)-C(13)-C(14)	109,6

quer par le fait que l'enregistrement des intensités a été effectué à la température de 20°C, très proche de la température de formation du solvate $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, moins riche en éthanol.

IV.- DEFORMATION DES MOLECULES D'ETHANOL ET EXISTENCE DE LIAISONS HYDROGENE

Les valeurs des angles Mn-O-C sont proches de 120° ; on peut donc admettre que les atomes d'oxygène présentent une hybridation de type sp^2 . Les atomes d'hydrogène qui leur sont liés se trouvent donc dans les plans Mn-O-C. On a calculé leurs coordonnées réduites en fixant la distance O-H à 0,97 Å.

Dans le solvate $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, les molécules d'éthanol n'ont pas une configuration plane: l'angle moyen que forme la liaison C-C avec le plan (H-O-C) est de 67,5°.

Le tableau suivant donne les valeurs de cet angle pour les différentes molécules d'éthanol dans le composé $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Molécule d'éthanol	plan	liaison	Angle
1	H(1)-O(1)-C(1)	C(1)-C(2)	7°
2	H(2)-O(2)-C(3)	C(3)-C(4)	35°
3	H(3)-O(3)-C(5)	C(5)-C(6)	2°
4	H(4)-O(4)-C(7)	C(7)-C(8)	71°
5	H(5)-O(5)-C(9)	C(9)-C(10)	65°
6	H(6)-O(6)-C(11)	C(11)-C(12)	35°
7	H(7)-O(7)-C(13)	C(13)-C(14)	29°

- les molécules 1 et 3 ne présentent pas de déformations appréciables et peuvent être considérées comme planes,

- la valeur moyenne de l'angle trouvé pour les molécules 4 et 5 (68°) est très proche de celle qu'on a déjà signalée dans

$2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

- enfin, la déformation moyenne des molécules 2, 6 et 7 correspond à un angle de 33° .

Les liaisons hydrogène qu'on peut mettre en évidence concernent les atomes de chlore Cl(2), Cl(3) et Cl(5). Elles sont représentées en traits interrompus sur les figures 22 et 23. Les distances et les angles calculés pour ces liaisons sont rassemblés dans le tableau XXXI (p. 76).

Elles se forment entre les radicaux OH et les atomes de chlore liés à un seul manganèse. Chaque atome de chlore échange des liaisons avec deux OH.

Sur la figure 25, on a représenté l'environnement de ces atomes.

On constate que la somme des angles de valence autour des trois chlore est voisine de 360° . On a donc pour ces atomes une configuration pratiquement plane et il leur correspond en outre les distances Mn-Cl les plus courtes : 2,43, 2,47 et 2,51 Å.

Les deux liaisons hydrogène qui se forment entre les radicaux OH et Cl(2) sont des liaisons droites : les angles O-H-Cl(2) sont en effet voisins de 180° . Les quatre autres sont des liaisons angulaires. Les valeurs des angles O-H-Cl dans le cas de Cl(3) (120° et 116°) sont assez éloignées de celles communément admises pour des liaisons hydrogène. Les distances O(6)-Cl(3) (3,13 Å) et O'(3)-Cl(3) (3,16 Å) et la somme des angles de valence autour de Cl(3) semblent confirmer leur existence.

La liaison entre O''(4) H''(4) et Cl(5) intervient entre des atomes appartenant à des chaînes différentes et selon la direction $\vec{b}$. Les cinq autres liaisons correspondent à des atomes appartenant à la même chaîne d'octaèdres. La cohésion dans la direction $\vec{a}$ n'est assurée que par des liaisons de van der Waals entre radicaux méthyle. La distance minimum observée (3,90 Å) est égale à la somme des rayons de van der Waals de deux groupements CH_3 .

La structure du composé $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est constituée de chaînes infinies qui se développent selon la direction $\vec{c}$, dont la cohésion n'est due qu'à des liaisons hydrogène selon $\vec{b}$ et des interactions de van der Waals selon $\vec{a}$, ce qui explique la faible

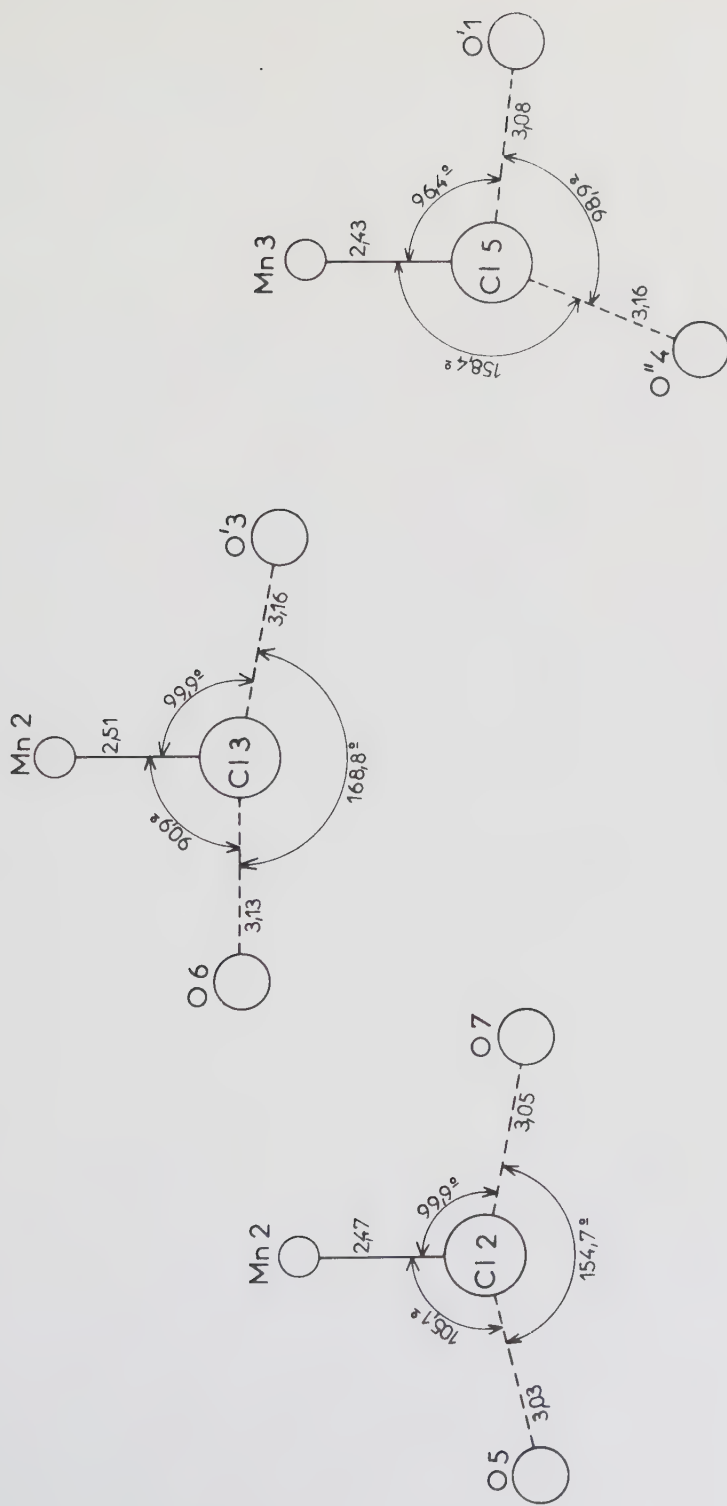


Fig. 25

TABLEAU XXXI

	d(O-C1)Å	d(H-C1)Å	Angle
O"(4)-H"(4) C1(5)	3,16	2,24	155°
O'(1)-H'(1) C1(5)	3,08	2,25	144°
O(7) -H(7) C1(2)	3,05	2,11	167°
O(5) -H(5) C1(2)	3,03	2,06	177°
O(6) -H(6) C1(3)	3,13	2,54	120°
O'(3)-H'(3) C1(3)	3,16	2,48	116°

stabilité thermique de ce solvate. La nature de ces liaisons est analogue à celle qu'on rencontre dans $2 \text{MnCl}_{2,3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ où les chaînes parallèles à $\vec{b}$ échangent des liaisons hydrogène selon $\vec{c}$ et de van der Waals selon $\vec{a}$.

Les motifs fondamentaux de ces chaînes contiennent respectivement cinq et quatre atomes de manganèse. Le passage de l'un à l'autre s'accompagne donc d'un bouleversement compliqué de la structure et nous n'avons pu discerner la filiation entre les deux corps. On peut en déduire que l'évolution chimique de $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ doit donner naissance à une phase qui en serait structuralement plus proche que $2 \text{MnCl}_{2,3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. C'est ce que vérifient certains résultats expérimentaux exposés dans la première partie de ce travail.

L'analyse thermogravimétrique du solvate riche en éthanol fournit en effet $\text{MnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et non le sesquicomposé qui n'est pas détecté au cours de l'évolution bien que sa propre dégradation donne aussi transitoirement le même chlorure monoéthanol. Nous n'avons jamais observé d'équilibre réversible entre $5 \text{MnCl}_2, 14 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $2 \text{MnCl}_{2,3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans l'annexe II.

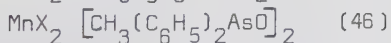
CHAPITRE VIII

ETUDE COMPARATIVE DES STRUCTURES DES COMPLEXES HALOGENES DU MANGANESE II

L'étude structurale des solvates du chlorure de manganèse avec l'éthanol montre que le manganèse est entouré octaédriquement et que l'enchaînement de ces octaèdres est complexe. Il est intéressant de situer ces composés dans l'ensemble des dérivés halogénés du manganèse II dont la structure a été déterminée. Nous allons successivement étudier les environnements 4, 5 et 8 dont on connaît peu d'exemples avant d'aborder l'environnement 6 qui est le plus commun.

I.- ENVIRONNEMENT 4

Ce type de coordinence se rencontre dans les composés d'addition du chlorure ou bromure de manganèse avec les oxydes de phosphine ou d'arsine de formule :



avec X = Cl et Br.

Leur couleur est jaune pâle. La coordinence tétraédrique du manganèse a été mise en évidence par spectroscopie visible, infra-rouge et ultra-violet et par des mesures magnétiques. Par contre, l'étude structurale n'a pas été faite. La cohésion entre les tétraèdres $\text{MX}_2, 2\text{L}$ doit être assurée par des liaisons de faible énergie.

II.- ENVIRONNEMENT 5

On n'en connaît que deux exemples obtenus avec des molécules multidentates. Di Vaira et Orioli (47) ont montré que $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{Me}_6 \text{tren})$ où $\text{Me}_6 \text{tren}$ est la tris(2-diméthylaminoéthyl)amine est isomorphe des complexes correspondants du fer, cobalt, nickel et cuivre. Ainsi, l'atome de manganèse se trouve au centre d'une bipyramide trigonale. La figure 26 montre la structure du cation $[\text{Mn}(\text{Me}_6 \text{tren})\text{Br}]^+$. Ces groupements forment avec les ions Br^- un empilement de type NaCl légèrement déformé.

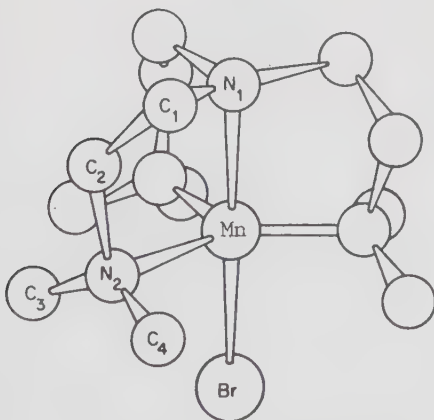


Figure 26

Vue perspective de l'ion $\text{Mn}[\text{Me}_6 \text{tren}]\text{Br}^+$

Le composé MnCl_2 (dien Me) de couleur blanche [dien Me = bis(2-diméthylaminoéthyl)méthylamine] a été préparé par Ciampolini et Speroni (48). Sa structure est isomorphe du sel correspondant du cobalt (49). Elle est constituée de molécules discrètes MnCl_2 (dien Me) dans lesquelles les atomes de manganèse sont entourés de deux atomes de chlore et de trois atomes d'azote du coordinat comme le montre la figure 27. L'arrangement de ces atomes ne peut être assimilé à une bipyramide trigonale ni à une pyramide à base carrée. L'absence de symétrie semble due à l'effet stérique.

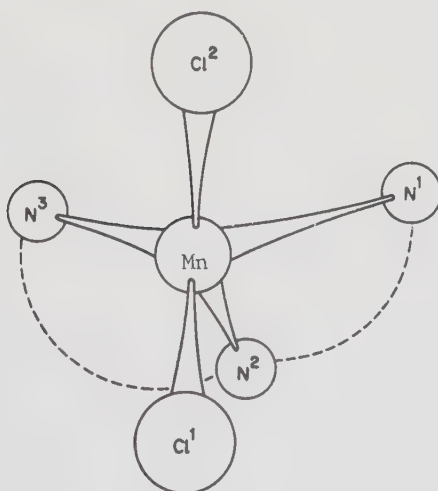


Figure 27

Structure de MnCl_2 (dien Me). Les lignes hachurées représentent les chaînes $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

III.- ENVIRONNEMENT 8

La réaction de la pyridine (py) et de la thiourée (tu) avec le chlorure ou le bromure de manganèse dans le méthanol conduit à la formation d'un produit blanc de formule $\text{MnCl}_2(\text{py})_2(\text{tu})_4$ (50). L'interprétation des mesures de conductibilité et des bandes d'absorption dans l'infra-rouge repose sur un environnement 8 de l'atome de manganèse, mais aucune détermination radiocristallographique ne l'a confirmé.

IV.- ENVIRONNEMENT 6

Brusset et col. (51) ont proposé une classification pour ce type de solvates. Ils les rangent en trois catégories selon le nombre de coordinats L liés au métal :

- 1 - octaèdres $MX_4, 2L$ formant des chaînes
- 2 - octaèdres $MX_2, 4L$ isolés
- 3 - octaèdres $M, 6L$ isolés.

Les structures des solvates $2 MnCl_2, 3 C_2H_5OH$ et $5 MnCl_2, 14 C_2H_5OH$ ne rentrent dans aucune de ces catégories car on y observe pour certains atomes de manganèse des environnements de type $MX_5, 1L$ pour la première et de type $MX_3, 3L$ pour la seconde. Par contre, cette classification peut être étendue en tenant compte des filiations structurales indiquées par la figure 28 pour les composés actuellement connus. On peut alors y inclure non seulement nos solvates mais aussi les complexes halogénés octaédriques du manganèse II.

Ces structures font intervenir des octaèdres isolés, associés en groupe de deux, en chaînes simples, en chaînes complexes ou en couches. Nous n'avons pas tenu compte des assemblages tridimensionnels qui ne se rencontrent qu'avec les fluorures.

Le tableau 32 rassemble les complexes correspondant à ces différents groupes. Dans chacun d'eux, il faut distinguer les composés de type ionique, dans lesquels les octaèdres ou leurs groupements présentent une charge non nulle, de ceux où la cohésion du réseau est due à des liaisons de faible énergie.

a) Octaèdres isolés

- Structures ioniques

La structure du composé $MnCl_2, 6 NH_3$ (52), (53) est constituée d'octaèdres $[Mn, 6 NH_3]^{2+}$ formant un empilement de type cubique à faces centrées ; les ions Cl^- occupent les sites tétraédriques du réseau. Dans le cas des complexes $M_2MnCl_4, 2 H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) (54), l'atome de manganèse est entouré de 4 chlore et 2 molécules d'eau en position trans. Les cations métal-

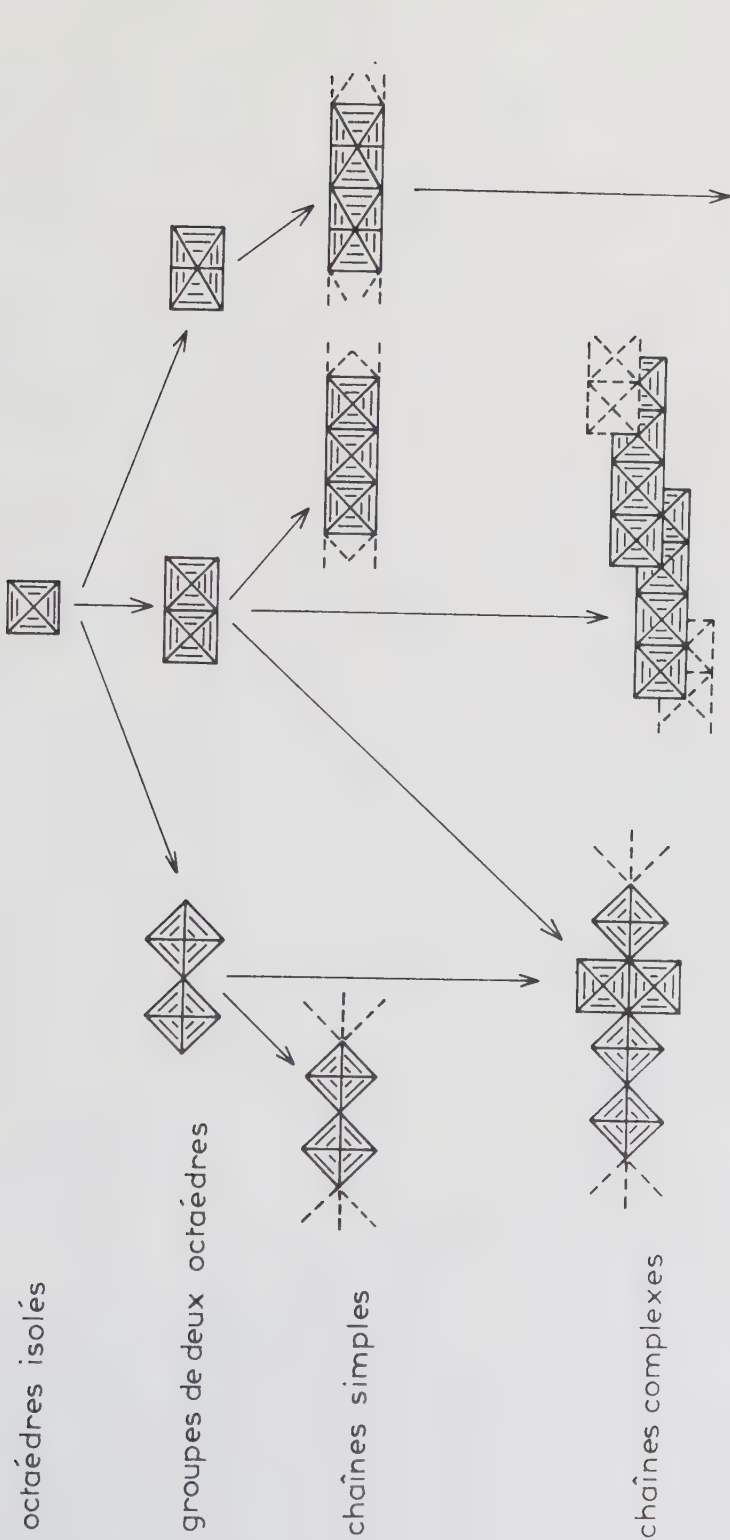


Fig. 28

structure en couche

TABLEAU XXXII

Nature des forces de cohésion						
Type structural	Ionique			Faible énergie		
	Environnement du manganèse	Formule du composé	Références	Environnement du manganèse	Formule du composé	Références
<u>Octaèdres isolés</u>	$(Mn-6)^{2+}$ $(Mn-4X2L)^{2-}$	$MnCl_2 \cdot 6 NH_3$ $Mn_2(MnCl_4)_2 \cdot 2 H_2O$ (M K, Rb, Cs, NH_4)	Rémy (52), (53) Jensen (54), (55) Greenberg et Col. (56)	(Mn-2X4L)	$MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ $MnCl_2 \cdot 4$ anhydres	Zalkin et Col. (6) Flint et Col. (61)
<u>Groupe ment de deux octaèdres accolés par une arête</u>	$(Mn-4X2L)^{-}$	$KMnCl_3 \cdot 2 H_2O$ $BrMnCl_3 \cdot 2 H_2O$	Jensen (57) Jensen (58)			
<u>Chaî nes simples</u> -octaèdres accolés par un sommet	$(Mn-4X2L)^{-}$	$\alpha RbMnCl_3 \cdot 2 H_2O$ $CsMnCl_3 \cdot 2 H_2O$	Jensen (58) Jensen et Col. (58)	(Mn-4X2L)	$MnX_2 \cdot 2 H_2O$ $MnX_2 \cdot 2$ pyridine (X=Cl et Br) $MnBr_2 \cdot 2$ aniline $MnCl_2 \cdot 2 NH_4$	Morosin et Col. (7) Morosin (82) Zenatti et Col. (83) Clark et Col. (84) Ahuja et Col. (85), (86) Ferrari et Col. (87)
-Octaèdres accolés par une face	$(Mn-6X)^{-}$	$(CH_3)_4NMnCl_3$	Morosin et Col. (80)	(Mn-4L2X)*		
<u>Chaî nes complexes</u>				$\left. \begin{matrix} (Mn-4X2L) \\ (Mn-5X1L) \\ (Mn-2X4L) \end{matrix} \right\}$ $\left. \begin{matrix} (Mn-4X2L) \\ (Mn-3X3L) \end{matrix} \right\}$	$2 MnCl_2 \cdot 3 C_2H_5OH$ $5 MnCl_2 \cdot 14 C_2H_5OH$	L'Haridon et Col. (43) L'Haridon et Col. (68)
<u>Feuillet s</u> -octaèdres accolés par une face				(Mn-6X)	$MnCl_2$ (Type $CdCl_2$) $MnBr_2$ (Type CdI_2) MnI_2 (Type CdI_2)	Ferrari et Col. (69) Ferrari et Col. (71) Ferrari et Col. (72)

* Dans ce composé les coordina ts L sont communs à deux octaèdres.

liques assurent la cohésion entre les octaèdres chargés négativement.

- Structures moléculaires

On connaît deux exemples de ce type :

$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6) et $\text{MnCl}_2 \cdot 4$ thiourée (61). Dans ces deux cas l'octaèdre de coordination est Mn-2X4L , mais dans le premier solvate les atomes de chlore sont en position "cis", alors que dans le second, ils sont en position "trans" ainsi que le montre la figure 29 qui représente la structure de $\text{NiCl}_2 \cdot 4$ thiourée, isomorphe de celle du composé du manganèse (70).

Les traits interrompus représentent les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

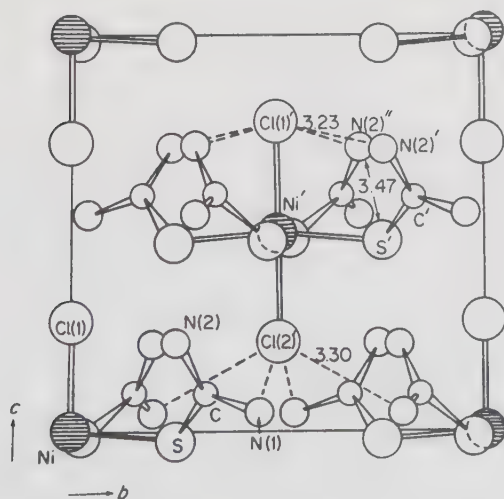


Figure 29

Structure de $\text{NiCl}_2 \cdot 4$ thiourée isomorphe de $\text{MnCl}_2 \cdot 4$ thiourée.

b) Groupement de deux octaèdres

On ne connaît pas d'exemples de groupement de deux octaèdres accolés par un sommet ou une face. Il n'en existe que par mise en commun d'une arête. C'est le cas de $\beta \text{RbMnCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

et $K MnCl_3 \cdot 2 H_2O$ (58), (57). La figure 30 montre la structure de $\beta RbMnCl_3 \cdot 2 H_2O$ constituée d'anions $[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]^{2-}$ et de cations Rb^+ .

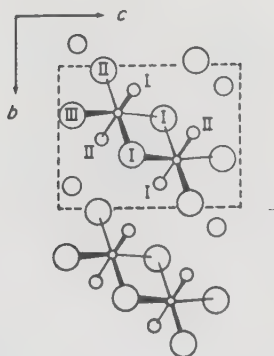


Figure 30

Structure de $\beta RbMnCl_3 \cdot 2 H_2O$

c) Chaînes simples

- Sommet commun

Ce mode d'association se rencontre dans $\alpha RbMnCl_3 \cdot 2 H_2O$ et $CsMnCl_3 \cdot 2 H_2O$ qui sont isostructuraux (58), (59).

Les octaèdres $[Mn-4X2L]^-$ mettent en commun l'atome de chlore de type I pour former des chaînes infinies selon $\vec{a}$, ainsi que le montre la figure 31. La cohésion entre chaînes est assurée par les ions Rb^+ ou Cs^+ .

On peut remarquer que dans cette structure les molécules d'eau présentent une configuration "cis" alors qu'elle est "trans" dans la forme β du sel de rubidium (fig. 30).

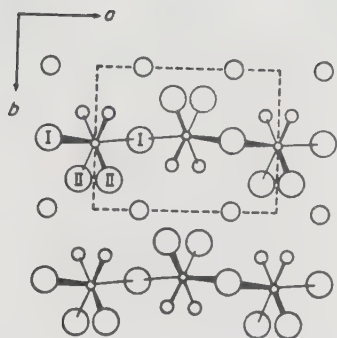


Figure 31

Structure de $\alpha\text{RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Arête commune.

Les solvates d'halogénures de manganèse pour lesquels le rapport solvant/Mn est égal à 2 présentent tous une structure en chaîne formée d'octaèdres mettant en commun une arête.

La figure 32 est une représentation schématique de ce type de chaîne pour les composés $\text{MnX}_2 \cdot 2\text{L}$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br , $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, (7), (62), pyridine (63), (64) ou aniline (65), (66). Les molécules de coordinat sont en position "trans" et les atomes donneurs (O ou N) de celles-ci échangent avec les atomes d'halogène de la chaîne voisine des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de la structure.

Le composé $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (67) se différencie des précédents par le fait que ce sont les molécules d'hydrazine, et non les atomes de chlore, qui sont communs à deux atomes de manganèse.

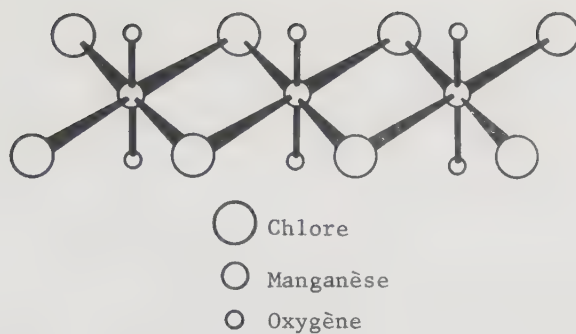


Figure 32

Chaîne d'octaèdres Mn-4X2L

- Face commune

Le trichloromanganate de tétraméthylammonium présente une structure constituée de chaînes linéaires infinies d'octaèdres MnCl_6 mettant en commun trois atomes de chlore, schématisée par la figure 33.

Les ions $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ forment des tétraèdres discrets qui s'insèrent entre ces chaînes (60).

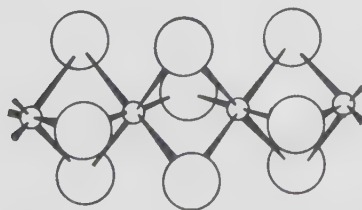
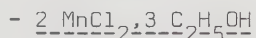


Figure 33

Chaîne linéaire d'octaèdre MnCl_6 dans $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$

d) Chaînes complexes

Les solvates du chlorure de manganèse avec l'éthanol dont nous avons déterminé la structure ne présentent aucune analogie avec les modèles déjà décrits et forment un enchaînement complexe d'octaèdres.



On trouve dans ce composé des chaînes infinies formées de tronçons de quatre octaèdres liés par une arête. La liaison entre ces tronçons est représentée sur la figure 34.

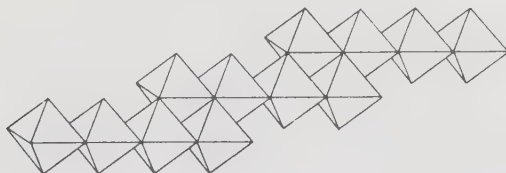
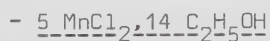


Figure 34

Mode d'enchaînement des octaèdres dans $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$



La structure peut être considérée comme formée d'une association de trois octaèdres reliés par un sommet et de deux autres ayant une arête commune. La jonction entre ces deux motifs est assurée par un atome de chlore qui est donc lié à trois atomes de manganèse.

La figure 35 représente une portion de la chaîne ainsi formée.

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent il n'y a pas de filiation simple entre ces deux structures.

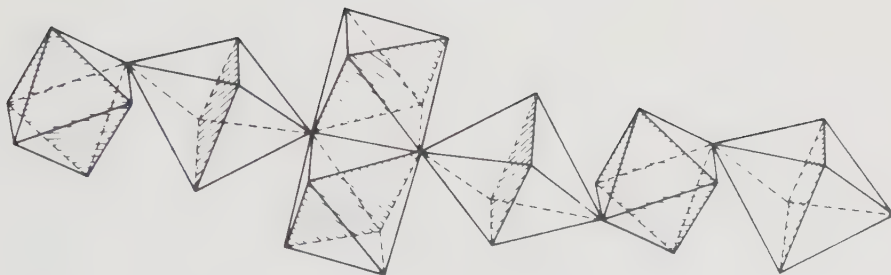


Figure 35

Mode d'enchaînement des octaèdres dans $5 \text{ MnCl}_2 \cdot 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

e) Structure en couche

L'association bidimensionnelle des octaèdres mettant en commun une face donne naissance à des feuillets dont la cohésion est assurée par des forces de van der Waals. Selon le mode d'empilement des atomes d'halogène, deux types de structure sont possible :

- l'empilement cubique à faces centrées de type CdCl_2 qu'on trouve dans MnCl_2 (69).

- l'empilement hexagonal compact de type CdI_2 observé pour MnBr_2 et MnI_2 (71), (72).

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la solubilité du chlorure de manganèse dans les solvants mixtes eau-acétone et eau-éthanol. La concentration de solutions de MnCl_2 dans l'éthanol conduit à la formation de solvates obtenus sous forme de cristaux. Leur étude structurale fait l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

Dans le système ternaire $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CO}$, nous avons mis en évidence un large domaine de démixtion dont nous avons précisé les limites. A 25°C le chlorure de manganèse réagit sur l'acétone pour donner un solvate de formule $\text{MnCl}_2\text{.(CH}_3)_2\text{CO}$. Sa décomposition en température linéairement croissante fournit un composé moins riche en solvant : $5 \text{ MnCl}_2\text{.}2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Nous n'avons pu obtenir de cristaux pour ces deux phases que nous avons caractérisées par leurs analyses chimique et radiocristallographique.

L'étude de la solubilité du chlorure de manganèse dans des solvants mixtes eau-éthanol a permis de tracer le diagramme ternaire à 25°C et d'isoler un nouveau solvate : $5 \text{ MnCl}_2\text{.}14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Sa dégradation thermique donne $\text{MnCl}_2\text{.C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et non la phase

$2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ que l'on a pu préparer par concentration de solutions à 30°C .

Avec le méthanol nous avons caractérisé des composés à quatre, deux et une molécule de solvant. La décomposition thermique du premier se fait avec perte successive de deux, puis une molécule de méthanol correspondant à la formation des phases moins riches en solvant.

L'étude structurale de $2 \text{ MnCl}_2, 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $5 \text{ MnCl}_2, 14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ montre qu'ils sont formés d'enchaînements complexes des octaèdres entourant les atomes de manganèse. Dans le premier composé, tous les octaèdres ont au moins une arête commune alors que dans le second, ils mettent en commun soit un sommet, soit une arête. Les environnements du manganèse dans ces structures sont du type $[\text{M}, 4\text{X}2\text{L}]$ et $[\text{M}, 5\text{X}1\text{L}]$ pour le premier solvate, alors que pour le second ils sont du type $[\text{M}, 2\text{X}4\text{L}]$, $[\text{M}, 3\text{X}3\text{L}]$ et $[\text{M}, 4\text{X}2\text{L}]$.

Nous avons montré que dans les deux cas la stabilité des édifices cristallins est due à des liaisons de faible énergie entre les chaînes.

Il n'existe pas de filiation simple entre ces deux composés qui permettent de définir un nouveau type structural. Nous en avons indiqué la place dans la famille des composés halogénés du manganèse II hexacoordiné.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEEDS, A.R. (1879), J. Amer. Chem. Soc., 1, 134.
- [2] BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1967), Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 90, 151.
- [3] LAIGROZ, P. et BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1972), Bull. Soc. Chim., 3, 959.
- [4] BENRATH, A. (1941), Z. Anorg. Chem., 247, 147.
- [5] RICHARDS, T.W. et WREDE, F. (1907), Z. Phys. Chem., 61, 313.
- [6] ZALKIN, A, FORRESTER, J.D. et TEMPLETON, D.H. (1964), Inorg. Chem., 3, 529.
- [7] MOROSIN, B. et GRAEBER, E.J. (1965), J. Chem. Phys., 42, 898.
- [8] OSTHOFF, R.C. et WEST, R.C. (1954), J. Amer. Chem. Soc., 76, 4732.
- [9] DRUCE, J.G.F. (1937), J. Chem. Soc. 1407.
- [10] ZVYAGINTSEV, D.E. et CHKHENKELI, A.Z. (1941), J. Gen. Chem. U.S.S.R., 11, 791.
- [11] PRAY, A.R. (1957), Inorganic Syntheses, Therald Moeller, McGraw-Hill Book Co., New York, 5, 153.
- [12] CORNEC, E. et COTTET (1924), Caliche.
- [13] WOHLLEBEN, G. (1955), Angew. Chem., 67, 741.
- [14] CORDEBARD, M.H. (1939) J. Pharm. Chim., 30, 263.
- [15] SABETAY, S. (1938), Bull. Soc. Chim., 1419.
- [16] WEITZ, E. et GRETCHMAN, M. (1962), Chem. Ber., 95, 2305.

- (17) CHKHENKELI, A.Z. (1957), Zhur. Neorg. Khim., 2, 787.
- (18) BOURION, F. (1902), C.R. Acad. Sci., 134, 555.
- (19) AKERLÖF, G. et TURK, H.E. (1935), J. Amer. Chem. Soc., 57, 1746.
- (20) HEUBEL, J. et COUPE, D. (1960), C.R. Acad. Sci., 250, 1058.
- (21) BURGAUD, J.L. (1962), C.R. Acad. Sci., 254, 3870.
- (22) LECOQ, J.C. (1965), Bull. Soc. Chim., 600.
- (23) BRUSSET, H et MARTIN, J.J.P. (1966), Bull. Soc. Chim., 3233.
- (24) MADAULE-AUBRY, F. (1966), Bull. Soc. Chim., 3093.
- (25) BRUSSET, H. et BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1969), Bull. Soc. Chim., 54.
- (26) COHEN-ADAD, R. et BOINON, B. (1969), C.R. Acad. Sci., 269, 913.
- (27) L'HARIDON, P. et LANG, J. (1971), Rev. Chim. Min., 8, 813.
- (28) WILSON, A.C. (1949), Acta Cryst., 2, 318.
- (29) KARLE, J. et HAUPTMAN, H. (1956), Acta Cryst., 9, 635.
- (30) KARLE, I.L., DRAGONETTE, K.S. et BRENNER, S.A. (1965), 19, 713.
- (31) VAND, V., EILAND, P.F. et PEPINSKY, R. (1957), Acta Cryst., 2, 318.
- (32) FORSYTH, J.B. et WELLS, M. (1959), Acta Cryst., 12, 412.
- (33) MOORE, F.H. (1963), Acta Cryst., 16, 1169.
- (34) LE BIHAN, M. Th. et PERUCAUD, M.C. (1972), Acta Cryst., B 28, 629.
- (35) VALLINO, M. (1972), Thèse, Paris.
- (36) PREWITT, C.T. (1962), SFLS-5, A Fortran crystallographic least-squares program, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- (37) HUGHES, E.W. (1941), J. Amer. Chem. Soc., 63, 1737.
- (38) STOUT, G.H. et JENSEN, L.H. (1968), X-Ray Structure Determination, New-York, The Macmillan.
- (39) GRANT, D.F., KILLEAN, R.C.G. et LAWRENCE, J.L. (1969), Acta Cryst., 25, 374.
- (40) BAUR, W.H. (1965), Inorg. Chem., 4, 1840.
- (41) HAUPTMAN, H. et KARLE, J. (1956), Acta Cryst., 9, 45.
- (42) GERMAIN, G., MAIN, P. et WOOLFSON, M.M. (1970), Acta Cryst., B 26, 274.
- (43) L'HARIDON, P., LE BIHAN, M. Th. et LAURENT, Y. (197), Acta Cryst., B 28, 2743.
- (44) ALLAN, J.R., BROWN, D.H., NUTTAL, R.H. et SHARP, D.W.A. (1965), J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1305.

- (45) GOODGAME, D.M.L. et COTTON, F.A. (1961), J. Chem. Soc., 3735.
- (46) RODLEY, G.A., GOODGAME, D.M.L. et COTTON, F.A. (1965), J. Chem. Soc., 1499.
- (47) DI VAIRA, M. et ORIOLI, P.L. (1968), Acta Cryst., B 24, 1269.
- (48) CIAMPOLINI, M. et SPERONI, G.P., (1966), Inorg. Chem. 5, 45.
- (49) DI VAIRA, M. et ORIOLI, P.L. (1965), Chem. Commun., 590.
- (50) DASH, K.C., RAO, D.V.R., (1967), Z. Anorg. Allgem. Chem. 350, 207.
- (51) BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. et BKOUCHE-WAKSMAN, I., (1968), Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 91, 549.
- (52) REMY, F. (1965), Rev. Chim. Min., 2, 693.
- (53) REMY, F. (1968), Rev. Chim. Min., 5, 935.
- (54) JENSEN, S.J. (1964), Acta Chem. Scand., 18, 2085.
- (55) JENSEN, S.J. (1968), Acta Chem. Scand., 22, 647.
- (56) GREENBERG, A.L. et WALDEN, G.H. (1940), J. Chem. Phys., 8, 645.
- (57) JENSEN, S.J. (1968), Acta Chem. Scand., 22, 641.
- (58) JENSEN, S.J. (1967), Acta Chem. Scand., 21, 889.
- (59) JENSEN, S.J., ANDERSEN, P. et RASMUSSEN, S.E., (1962), Acta Chem. Scand., 16, 1890.
- (60) MOROSIN, B. et GRAEBER, E.J., (1967), Acta Cryst., 23, 766.
- (61) FLINT, C.D. et GOODGAME, M., (1966), J. Chem. Soc., A, 744.
- (62) MOROSIN, B., (1967), J. Chem. Phys., 47, 417.
- (63) ZANETTI, R. et SERRA, R., (1960), Gazz. Chim. ital., 90, 328.
- (64) CLARK, R.J.H. et WILLIAMS, C.S. (1965), Inorg. Chem., 4, 350.
- (65) AHUJA, I.S., BROWN, D.H., NUTTAL, R.H. et SHARP, D.W.A., (1965), J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1105.
- (66) AHUJA, I.S., BROWN, D.H., NUTTAL, R.H. et SHARP, D.W.A., (1965), J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1625.
- (67) FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIOARDI, G. et DALLAVALLE, F. (1963), Z. Kristallogr., 119, 284.
- (68) L'HARIDON, P et LE BIHAN, M. TH. (1972) Acta Cryst. (sous presse).
- (69) FERRARI, A., BRAIBANTI, A. et BIGLIARDI, G. (1963), Acta Cryst., 16, 846.
- (70) LOPEZ-CASTRO, A. et TURNER, M.R. (1963), J. Chem. Soc., 1309.
- (71) FERRARI, A. et GIORGI, F. (1929), Rend. Accad. Lincei, 2, 1134.
- (72) FERRARI, A. et GIORGI, F. (1929), Rend. Accad. Lincei, 10, 522.

ANNEXE I

LISTE DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES
ET CALCULES POUR 2 $\text{MnCl}_{2,3}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

FC

F0

H

K

L

F0

H

K

L

F0

H

K

L

F0

H

K

L

F0

H

K

L

F0

H

K

L

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

10

2

1

155

6

5

1

3

5

0

256

1

3

0

72

2

9

0

2

134

136

6

2

1

179

[illegible]

8	4	3	-397	-441	3	3	3	85	-94	10	4	3	135	133	37	4	102	129	4	14	-93	-106	1	3	4	12	145
10	4	3	-435	-10	1	1	3	-155	-154	-9	5	3	72	-71	47	4	128	263	3	14	-299	-346	3	3	4	14	-123
7	3	3	124	16	-6	1	3	-75	89	101	5	3	-230	231	9	6	13	144	2	14	-102	-317	3	4	4	-50	
8	3	3	264	70	-4	1	3	-115	-237	-67	-6	3	-447	-447	1	6	65	49	1	14	149	-109	5	3	4	94	
6	3	3	293	324	-2	1	3	567	182	541	3	3	-482	-519	7	6	156	30	3	14	201	228	9	3	4	171	
4	3	3	-52	-25	1	1	3	46	12	3	3	3	-233	-519	6	4	-256	126	5	1	108	-53	4	4	4	140	
3	3	3	-49	-25	1	1	3	-141	-45	153	1	3	51	67	3	6	-24	-190	9	1	114	-77	8	4	4	70	
2	3	3	201	147	122	4	1	-157	-63	-63	2	3	-46	-80	2	6	-173	42	8	0	96	98	-5	4	4	108	
0	3	3	282	362	122	4	1	62	66	66	4	3	83	88	1	6	94	88	8	0	79	63	-3	4	4	151	
0	3	3	-614	-599	-150	6	1	-48	-68	150	5	3	360	333	3	6	54	8	8	0	79	63	-3	4	4	43	
5	3	3	-584	-170	-117	8	1	-11	-87	-87	7	5	75	73	6	4	131	141	4	0	-241	-243	0	4	4	-67	
7	3	3	59	70	-203	4	1	-17	-86	-86	6	3	-70	-76	5	4	37	380	3	0	-309	-310	1	4	4	-33	
9	3	3	130	136	-203	4	1	-203	-80	-80	5	3	-75	-86	6	4	58	634	2	0	212	27	4	4	4	-85	
8	3	3	242	246	-144	7	1	-121	-44	-44	3	3	-100	-114	7	6	38	445	1	0	152	15	5	4	4	99	
10	3	3	164	171	-134	2	1	-37	-134	-134	2	3	-200	-228	9	5	-71	-97	0	0	-135	-10	4	4	4	62	
6	3	3	194	240	240	3	1	240	240	240	3	3	-177	-17	3	4	-65	-62	5	0	244	25	5	4	4	178	
4	3	3	-94	280	280	3	1	280	280	280	3	3	81	80	1	4	-25	-101	4	0	629	84	1	4	4	-62	
2	3	3	234	238	189	4	1	189	189	189	4	3	-118	-129	5	4	73	87	6	0	445	599	-2	5	4	-31	
2	3	3	25	187	134	5	1	-83	-171	-171	7	3	-74	-80	9	5	-33	63	8	0	445	599	-2	5	4	-62	
1	3	3	89	187	-145	6	1	-16	-145	-145	7	3	-66	-80	9	5	-33	-106	10	1	-117	-12	8	5	4	-78	
3	3	3	-516	-59	-160	4	1	-19	-160	-160	4	3	263	274	5	4	-14	-139	-6	1	-80	-78	-10	6	4	90	
5	3	3	217	220	-218	7	1	-218	-218	-218	7	3	72	58	3	4	-14	-139	-6	1	-80	-78	-10	6	4	-132	
4	3	3	194	220	-218	7	1	-218	-218	-218	7	3	72	58	3	4	-14	-139	-6	1	-80	-78	-10	6	4	-110	
6	3	3	64	80	-96	8	1	96	104	104	8	3	-106	-101	2	4	318	331	1	1	113	106	2	6	4	127	
10	3	3	93	82	-27	9	1	27	265	265	9	3	-89	-98	4	4	579	609	3	1	57	86	4	6	4	383	
3	3	3	-284	-339	-282	9	1	165	173	173	9	3	-96	-122	0	4	404	456	3	1	97	74	5	6	4	261	
4	3	3	-222	-282	-282	9	1	109	122	122	7	3	-74	-89	7	4	-103	-113	4	1	-57	-49	-10	7	4	-72	
0	3	3	46	45	87	5	1	87	132	132	8	3	82	109	8	4	-248	-286	4	1	-213	-235	-5	7	4	-67	
1	3	3	55	116	-165	1	3	83	108	108	9	3	122	143	9	4	-24	-286	4	1	-213	-235	-5	7	4	-67	
2	3	3	-122	-195	-165	1	3	83	108	108	9	3	122	143	9	4	-24	-286	4	1	-213	-235	-5	7	4	-67	
6	3	3	244	251	-89	2	3	-89	-148	-148	0	3	-160	-185	10	4	157	-259	8	2	-105	-12	0	7	4	206	
7	3	3	304	354	-89	2	3	-89	-148	-148	0	3	-160	-185	10	4	157	-259	8	2	-105	-12	0	7	4	206	
9	3	3	158	155	-82	3	3	82	-272	-272	1	3	-118	-123	5	3	62	199	-6	2	-11	-12	0	7	4	160	
10	3	3	91	85	-65	5	3	65	86	86	3	3	-68	-71	3	4	-41	-69	-6	2	-69	-69	-8	8	4	-84	
9	3	3	60	65	-65	5	3	65	86	86	3	3	-68	-71	3	4	-41	-69	-6	2	-69	-69	-8	8	4	-84	
9	3	3	65	64	-65	5	3	65	86	86	3	3	-68	-71	3	4	-41	-69	-6	2	-69	-69	-8	8	4	-84	
7	3	3	-47	-41	-64	3	3	63	115	115	7	3	-92	-99	9	3	153	176	1	2	-173	-11	0	8	4	-70	
5	3	3	-119	-125	-64	4	3	72	82	82	6	3	-85	-77	10	3	214	176	1	2	-173	-11	0	8	4	-70	
3	3	3	209	223	-114	4	3	122	125	125	6	3	-96	-74	8	2	158	147	8	2	-154	-17	8	4	4	-92	
2	3	3	-245	-298	-164	4	3	122	125	125	6	3	-96	-74	8	2	158	147	8	2	-154	-17	8	4	4	-92	
3	3	3	130	248	-248	1	0	168	-180	-180	4	3	-339	-442	3	2	-39	-159	-8	2	-275	-27	3	9	4	-152	
4	3	3	322	348	-248	1	0	168	-180	-180	4	3	-339	-442	3	2	-39	-159	-8	2	-275	-27	3	9	4	-152	
5	3	3	502	518	-248	1	0	168	-180	-180	4	3	-339	-442	3	2	-39	-159	-8	2	-275	-27	3	9	4	-152	
6	3	3	89	97	-25	1	3	25	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
7	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
8	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
9	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
0	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
1	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
2	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
3	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
4	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
5	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
6	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
7	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
8	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
9	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
0	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
1	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
2	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
3	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
4	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
5	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
6	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
7	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191	-13	2	9	5	-67	
8	3	3	-230	-239	-121	1	3	121	121	121	5	7	-77	-92	5	2	-83	-105	-4	3	-191						

F9	F8	F7	H	X	L	F9	F8	F7	H	X	L	F9	F8	F7	H	X	L	F9	F8	F7	H	X	L	F9	F8	F7	H	X	L	F9	F8	F7	H	X	L	
-231	-230	-102	9	9	5	-231	-230	-102	9	9	5	-231	-230	-102	9	9	5	-231	-230	-102	9	9	5	-231	-230	-102	9	9	5	-231	-230	-102	9	9	5	
86	60	84	10	3	5	86	60	84	10	3	5	86	60	84	10	3	5	86	60	84	10	3	5	86	60	84	10	3	5	86	60	84	10	3	5	
117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84	10	3	5	117	84
-71	-81	-131	9	9	5	-71	-81	-131	9	9	5	-71	-81	-131	9	9	5	-71	-81	-131	9	9	5	-71	-81	-131	9	9	5	-71	-81	-131	9	9	5	
135	122	166	12	6	5	135	122	166	12	6	5	135	122	166	12	6	5	135	122	166	12	6	5	135	122	166	12	6	5	135	122	166	12	6	5	
104	116	62	4	1	5	104	116	62	4	1	5	104	116	62	4	1	5	104	116	62	4	1	5	104	116	62	4	1	5	104	116	62	4	1	5	
113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88	3	7	5	113	88
140	118	47	4	1	5	140	118	47	4	1	5	140	118	47	4	1	5	140	118	47	4	1	5	140	118	47	4	1	5	140	118	47	4	1	5	
181	65	1	2	5	-69	181	65	1	2	5	-69	181	65	1	2	5	-69	181	65	1	2	5	-69	181	65	1	2	5	181	65	1	2	5	181	65	
-115	-140	0	2	5	-176	-115	-140	0	2	5	-176	-115	-140	0	2	5	-176	-115	-140	0	2	5	-176	-115	-140	0	2	5	-115	-140	0	2	5	-115	-140	
110	154	1	2	5	-176	110	154	1	2	5	-176	110	154	1	2	5	-176	110	154	1	2	5	-176	110	154	1	2	5	110	154	1	2	5	110	154	
69	66	3	2	5	-455	69	66	3	2	5	-455	69	66	3	2	5	-455	69	66	3	2	5	-455	69	66	3	2	5	69	66	3	2	5	69	66	
-74	71	7	2	5	-443	-74	71	7	2	5	-443	-74	71	7	2	5	-443	-74	71	7	2	5	-443	-74	71	7	2	5	-74	71	7	2	5	-74	71	
-119	-105	-174	8	2	5	-119	-105	-174	8	2	5	-119	-105	-174	8	2	5	-119	-105	-174	8	2	5	-119	-105	-174	8	2	5	-119	-105	-174	8	2	5	
-257	-205	82	5	1	5	-257	-205	82	5	1	5	-257	-205	82	5	1	5	-257	-205	82	5	1	5	-257	-205	82	5	1	5	-257	-205	82	5	1	5	
-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244	5	1	5	-307	-244
-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106	1	1	5	-120	-106
119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179	3	1	5	119	179
229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198	3	1	5	229	198
-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118	2	1	5	-107	-118
-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172	0	1	5	-196	-172
101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91	1	1	5	101	91
62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66	3	1	5	62	66
-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121	4	1	5	-115	-121
-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181	5	1	5	-160	-181
-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259	6	1	5	-203	-259
-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136	8	1	5	-139	-136
-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46	10	1	5	-79	-46
-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210	6	0	5	-230	-210
-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464	5	0	5	-459	-464
-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117	4	0	5	-106	-117
-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104	3	0	5	-100	-104
-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83	2	0	5	-104	-83
-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50	4	0	5	-59	-50
124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122	5	0	5	124	122
-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150	6	0	5	-177	-150
157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157	17	0	5	157	157
-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174	9	0	5	-153	-174

ANNEXE II

LISTE DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES
ET CALCULES POUR 5 $\text{MnCl}_{2,14} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				

[illegible]

[illegible]

[illegible]

M	K	L	F9	F0	FC	H	K	L	F9	F0	FC	H	K	L	F9	F0	FC
0	5	7	-50	129	-134	3	6	7	129	-387	-364	3	3	8	169	-109	-106
1	5	7	-50	68	-524	4	6	8	68	-449	-469	4	3	8	103	88	88
2	5	7	184	68	51	5	6	8	68	-406	-379	5	4	8	241	126	110
3	5	7	184	99	102	6	6	8	99	-270	-275	6	4	8	93	81	113
4	5	7	151	196	164	7	6	8	196	-335	-358	7	4	8	-399	61	69
5	5	7	127	116	110	8	6	8	116	-422	-416	8	4	8	-582	88	82
6	6	7	94	147	116	9	6	8	147	-75	57	9	4	8	580	71	72
7	6	7	94	125	-81	0	5	8	125	-60	-50	0	4	8	391	47	-91
8	6	7	99	174	-308	1	5	8	174	-106	-107	1	4	8	443	-125	-131
9	6	7	-66	186	-253	2	5	8	186	-167	-169	2	4	8	-225	-115	-114
0	6	7	67	129	50	3	5	8	129	-175	-186	3	4	8	-105	-88	-80
1	6	7	494	65	565	4	5	8	65	-562	-565	4	4	8	-74	-112	-136
2	6	7	575	83	73	5	5	8	83	-65	-32	5	4	8	161	-81	-98
3	6	7	337	109	340	6	4	8	109	-181	211	6	4	8	-161	-61	-60
4	6	7	337	110	350	7	4	8	110	-217	197	7	5	8	-178	-83	-77
5	6	7	84	204	-82	8	4	8	204	-179	172	8	5	8	244	-95	-77
6	7	7	114	359	114	9	4	8	359	-168	178	9	5	8	-173	-77	-84
7	7	7	166	422	203	0	4	8	422	-134	178	0	5	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	4	8	356	-134	178	1	5	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	4	8	356	-134	178	2	5	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	4	8	356	-134	178	3	5	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	4	8	356	-134	178	4	5	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	4	8	356	-134	178	5	5	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	4	8	356	-134	178	6	5	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	4	8	356	-134	178	7	5	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	4	8	356	-134	178	8	5	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	4	8	356	-134	178	9	5	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	5	8	356	-134	178	0	5	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	5	8	356	-134	178	1	5	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	5	8	356	-134	178	2	5	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	5	8	356	-134	178	3	5	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	5	8	356	-134	178	4	5	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	5	8	356	-134	178	5	5	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	5	8	356	-134	178	6	5	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	5	8	356	-134	178	7	5	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	5	8	356	-134	178	8	5	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	5	8	356	-134	178	9	5	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	6	8	356	-134	178	0	6	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	6	8	356	-134	178	1	6	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	6	8	356	-134	178	2	6	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	6	8	356	-134	178	3	6	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	6	8	356	-134	178	4	6	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	6	8	356	-134	178	5	6	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	6	8	356	-134	178	6	6	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	6	8	356	-134	178	7	6	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	6	8	356	-134	178	8	6	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	6	8	356	-134	178	9	6	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	7	8	356	-134	178	0	7	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	7	8	356	-134	178	1	7	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	7	8	356	-134	178	2	7	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	7	8	356	-134	178	3	7	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	7	8	356	-134	178	4	7	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	7	8	356	-134	178	5	7	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	7	8	356	-134	178	6	7	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	7	8	356	-134	178	7	7	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	7	8	356	-134	178	8	7	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	7	8	356	-134	178	9	7	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	8	8	356	-134	178	0	8	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	8	8	356	-134	178	1	8	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	8	8	356	-134	178	2	8	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	8	8	356	-134	178	3	8	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	8	8	356	-134	178	4	8	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	8	8	356	-134	178	5	8	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	8	8	356	-134	178	6	8	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	8	8	356	-134	178	7	8	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	8	8	356	-134	178	8	8	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	8	8	356	-134	178	9	8	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	9	8	356	-134	178	0	9	8	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	9	8	356	-134	178	1	9	8	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	9	8	356	-134	178	2	9	8	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	9	8	356	-134	178	3	9	8	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	9	8	356	-134	178	4	9	8	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	9	8	356	-134	178	5	9	8	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	9	8	356	-134	178	6	9	8	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	9	8	356	-134	178	7	9	8	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	9	8	356	-134	178	8	9	8	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	9	8	356	-134	178	9	9	8	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	0	9	356	-134	178	0	0	9	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	0	9	356	-134	178	1	0	9	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	0	9	356	-134	178	2	0	9	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	0	9	356	-134	178	3	0	9	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	0	9	356	-134	178	4	0	9	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	0	9	356	-134	178	5	0	9	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	0	9	356	-134	178	6	0	9	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	0	9	356	-134	178	7	0	9	-104	-100	84
5	7	7	171	356	264	8	0	9	356	-134	178	8	0	9	-104	-100	84
6	7	7	171	356	264	9	0	9	356	-134	178	9	0	9	-104	-100	84
7	7	7	171	356	264	0	1	0	356	-134	178	0	1	0	-104	-100	84
8	7	7	171	356	264	1	1	0	356	-134	178	1	1	0	-104	-100	84
9	7	7	171	356	264	2	1	0	356	-134	178	2	1	0	-104	-100	84
0	7	7	171	356	264	3	1	0	356	-134	178	3	1	0	-104	-100	84
1	7	7	171	356	264	4	1	0	356	-134	178	4	1	0	-104	-100	84
2	7	7	171	356	264	5	1	0	356	-134	178	5	1	0	-104	-100	84
3	7	7	171	356	264	6	1	0	356	-134	178	6	1	0	-104	-100	84
4	7	7	171	356	264	7	1	0	356</								

1	3	9	243	268	3	510	72	76	0	510	302	320	3	310	234	FC	2	211	84	FC	3	311	54	FC
2	3	9	357	369	107	510	107	115	1	510	443	431	3	510	124	FC	0	211	134	FC	3	311	54	FC
3	3	9	360	361	107	510	107	115	1	510	443	431	3	510	124	FC	0	211	134	FC	3	311	54	FC
4	3	9	181	182	133	510	133	143	2	510	197	223	3	510	104	FC	1	211	139	FC	0	311	174	FC
5	3	9	187	188	133	510	133	143	2	510	197	223	3	510	104	FC	1	211	139	FC	0	311	174	FC
6	3	9	112	106	134	510	134	144	2	510	107	107	3	610	99	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
7	4	9	122	124	134	410	134	144	2	410	280	258	3	610	99	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
8	4	9	141	143	134	410	134	144	2	410	280	258	3	610	99	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
9	4	9	562	590	186	410	186	198	3	410	176	164	3	610	99	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
10	4	9	697	691	173	410	173	185	3	410	149	148	3	610	99	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
11	4	9	268	262	240	410	240	256	3	410	694	672	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
12	4	9	104	99	251	410	251	270	3	410	259	239	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
13	4	9	259	236	3410	410	3410	375	3	410	122	102	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
14	4	9	291	297	3410	410	3410	375	3	410	122	102	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
15	4	9	273	259	3410	410	3410	375	3	410	122	102	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
16	4	9	252	252	310	410	310	341	3	410	105	107	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
17	4	9	92	98	101	410	101	108	3	410	84	79	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
18	4	9	149	123	130	410	130	147	3	410	150	147	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
19	4	9	246	238	147	410	147	174	3	410	135	134	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
20	4	9	540	554	138	410	138	147	3	410	250	250	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
21	4	9	507	533	138	410	138	147	3	410	250	250	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
22	4	9	305	279	138	410	138	147	3	410	250	250	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
23	4	9	337	309	138	410	138	147	3	410	250	250	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
24	4	9	76	75	121	410	121	121	3	410	102	96	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
25	4	9	324	326	7310	410	7310	81	3	410	188	169	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
26	4	9	204	204	60	410	60	65	3	410	147	147	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
27	4	9	277	285	117	410	117	127	3	410	111	114	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
28	4	9	267	249	117	410	117	127	3	410	111	114	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
29	4	9	772	752	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
30	4	9	220	224	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
31	4	9	193	199	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
32	4	9	123	119	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
33	4	9	75	75	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
34	4	9	224	237	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
35	4	9	78	83	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
36	4	9	106	103	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
37	4	9	153	132	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
38	4	9	97	86	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
39	4	9	85	86	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
40	4	9	96	100	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
41	4	9	229	221	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
42	4	9	206	204	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
43	4	9	87	93	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
44	4	9	57	65	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
45	4	9	83	85	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
46	4	9	103	94	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
47	4	9	109	110	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
48	4	9	101	116	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
49	4	9	87	75	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
50	4	9	63	66	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
51	4	9	79	78	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
52	4	9	63	66	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
53	4	9	79	78	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
54	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
55	4	9	59	49	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
56	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
57	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
58	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
59	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
60	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
61	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
62	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
63	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
64	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
65	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
66	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
67	4	9	70	74	132	410	132	146	3	410	305	296	3	610	149	FC	3	211	89	FC	1	311	157	FC
68	4	9	70	74																				

H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC
3	8	11	130	148	6	2	12	167	247	265	-1	2	12	-181	-1	4	12	-64	71	-8	7	12	239	240
3	8	11	78	87	2	2	12	-160	275	292	2	2	12	-181	2	4	12	112	150	-8	7	12	239	-34
5	5	12	84	75	3	2	12	-271	114	115	3	2	12	-310	3	4	12	122	214	-5	7	12	-150	-34
4	5	12	115	110	4	2	12	-185	91	86	4	2	12	290	4	4	12	199	137	-5	7	12	-150	-34
3	5	12	85	102	6	2	12	107	142	134	6	2	12	206	6	4	12	122	179	-5	7	12	-150	-34
1	5	12	119	130	7	2	12	173	130	135	7	2	12	129	7	4	12	285	268	-2	7	12	-222	-34
2	5	12	110	115	8	1	12	153	-101	-111	8	1	12	-151	8	5	12	170	156	-2	7	12	-222	-34
5	4	2	84	75	7	1	12	144	-68	-69	7	1	12	-89	7	5	12	109	96	0	7	12	-206	-44
4	4	2	119	121	5	1	12	155	-63	-68	5	1	12	72	5	5	12	394	400	2	7	12	-206	-44
3	4	2	140	154	4	1	12	-168	-234	-250	4	1	12	362	4	5	12	889	876	3	7	12	-63	-33
2	4	2	119	129	3	1	12	-128	-182	-185	3	1	12	492	3	5	12	620	1094	4	7	12	-147	-33
6	3	2	63	70	0	1	12	68	128	167	0	1	12	204	2	5	12	111	639	7	7	12	-147	-33
5	3	2	65	64	1	1	12	80	424	448	1	1	12	158	1	5	12	85	102	-8	8	12	148	148
3	3	2	72	76	3	1	12	-120	364	376	3	1	12	213	3	5	12	276	268	-6	8	12	194	-201
2	3	2	125	126	4	1	12	-92	189	199	4	1	12	213	4	5	12	181	188	-5	8	12	-343	-347
1	3	2	150	149	6	1	12	91	74	75	6	1	12	189	6	5	12	102	193	-4	8	12	-343	-347
0	3	2	76	82	7	1	12	74	84	78	7	1	12	109	7	5	12	157	140	-3	8	12	-254	-274
3	3	2	-59	-64	-8	0	12	117	-113	-111	-8	0	12	59	-8	5	12	233	242	-2	8	12	-230	-243
2	3	2	-198	-206	-7	0	12	174	-165	-163	-7	0	12	-51	-7	5	12	291	300	0	8	12	-208	-209
5	3	2	-317	-327	-6	0	12	106	-331	-242	-6	0	12	-59	-6	5	12	168	173	-1	8	12	-61	-66
8	3	2	99	93	-5	0	12	-60	-196	-203	-5	0	12	397	-5	5	12	-61	-60	2	8	12	-61	-66
8	3	2	83	83	-3	0	12	-212	217	244	-3	0	12	999	-3	5	12	-174	-169	2	8	12	-180	-180
7	2	2	87	89	-2	0	12	-150	-56	-58	-2	0	12	1083	-2	4	12	-168	-171	0	0	0	0	0
														551				-73	-81	0	0	0	0	0

VU :

Le Président de la Thèse

J. PRIGENT

VU :

Le Directeur de Thèse

J. LANG

VU ET APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l'U.E.R.

D. GRANDJEAN

VU et PERMIS D'IMPRIMER

RENNES, le

Le Président de L'Université de RENNES

C. CHAMPAUD

